UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 19 '65

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

78. BAND, 3.—4. HEFT
MIT 41 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM MÄRZ 1948)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1948

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 8. u. 22. I., 5. u. 19. II., 4. III., 15. u. 29. IV., 13. V., 10. u. 24. VI., 7. u. 21. X., 4. u. 18. XI., 2. XII.

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften, je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währinger Straße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

78. Band / 3.—4. Heft

Seite

Hüttig, G. F. Zur Auswertung der Adsorptions-Isothermen 177

Hüttig, G. F. und G. Pietzka. Über die adsorptive Bindung von Methanol und Äthanol an die Oxyde des Siliciums, Titans, Zirkoniums und Thoriums 185

Ruess, G. und W. Ruston. Elektronenmikroskopische Untersuchung von Aktivkohlen 193

Springer, A. Über die Kinetik der Vulkanisationsreaktion 200

Brandstätter, Maria. Zur isomorphen Vertretbarkeit von OH, NH_2, CH_3 und Cl: Pentachlorbenzolgruppe 217

Ruess, G. und F. Vogt. Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxyhydroxyd. (Über den Ort der aktiven Eigenschaften am Kohlenstoffkristall) 222

Klemenc, A. Glimmlicht-Elektrolyse XV. Die polare Stromleitung bei der G. E. und die damit zusammenhängenden besonderen Vorgänge 243

Endell, K. † und U. Hofmann. Über das Kleben anorganischer Bindemittel und die Plastizität des Tons 258

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zur Auswertung der Adsorptions-Isothermen.

Von G. F. Hüttig.

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Juli 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Vor einiger Zeit hat *K. E. Zimens* [1] einen ausführlichen, zusammenfassenden Bericht zu der Frage gebracht, inwieweit aus den Adsorptions-Isothermen Rückschlüsse auf die Größe und die Qualität der Oberfläche des festen Adsorbens gezogen werden können. Insoweit das Adsorptiv im gas- oder dampfförmigen Zustand vorliegt, werden außer den grundlegenden Vorstellungen von *Langmuir* die Auswertungsverfahren von *S. Brunauer* und *P. H. Emmett, A. v. Itterbeek* und *W. Vereiycken, K. Starke, G. F. Hüttig* und Mitarbeiter und anderen kritisch besprochen. Das sich hiebei ergebende Gesamtbild führt zu keinen untereinander übereinstimmenden Auswertungsregeln und ist nicht frei von Widersprüchen. Die *Hüttig* und Mitarbeitern vorgehaltenen Unzulänglichkeiten müssen von uns als zutreffend anerkannt werden, doch sind in der Zusammenfassung von *Zimens* unsere neueren Veröffentlichungen [2], welche sich um ein befriedigenderes Auswertungsverfahren bemühen, noch nicht berücksichtigt worden.

Im nachfolgenden wird die Gleichung der bekannten *Langmuir*schen Adsorptions-Isotherme, deren Gültigkeit sich auf die Gebiete kleiner Drucke beschränkt, in einer solchen Weise erweitert, daß ihre Anwendbarkeit bis heran an das Gebiet der Kapillarkondensation diskutierbar wird. Hierauf wird an einigen Beispielen die Leistungsfähigkeit dieser Gleichung in Beziehung auf die richtige Wiedergabe des Verlaufes von beobachteten Adsorptions-Isothermen untersucht. Dann wird an Hand von vorhandenem experimentellem Material geprüft, inwieweit die bei der Ableitung vorgenommenen Unterstellungen für die herangezogenen Beispiele als tatsächlich zutreffend angenommen werden dürfen. Damit wird

[1] *K. E. Zimens*, Handbuch der Katalyse, Bd. IV, S. 189–203, 233–241, Springer-Verlag, Wien 1943.

[2] Z. B. *G. F. Hüttig* und *T. Freitag*, Z. anorg. Chem. **252**, 95, 103–109 (1943).

schließlich auch ein Urteil gewonnen, das über die Zulässigkeit einer Identifizierung der Gleichungskonstanten mit den die Größe und die Qualität der Adsorbensoberfläche kennzeichnenden Werten entscheidet.

Für die *Langmuir*sche Gleichung der Adsorptions-Isotherme sind außer der ursprünglichen Ableitung [3] später auch solche Ableitungen gegeben worden, welche die Bedingungen des Gleichgewichtszustandes als eine Gleichsetzung der Geschwindigkeit der Adsorption und derjenigen der Desorption in Ansatz bringen [4]. Stellt man die grundsätzlichen Bedenken, welche man gegen eine Ableitung statischer Zustände aus kinetischen Vorstellungen haben kann, zurück, so bietet diese Ableitungsart nennenswerte Vorteile. Sie ist von einer durchsichtigen Einfachheit, welche es gestattet, auch aus ganz andersartigen Voraussetzungen, als sie der *Langmuir*schen Relation eigen sind, die zugehörigen Gleichungen für die Adsorptions-Isotherme rasch aufzustellen und an der Beobachtung zu prüfen. Da ferner durch eine solche Betrachtungsweise nicht nur eine formale, sondern auch inhaltliche Analogie mit dem Massenwirkungsgesetz dargetan wird, wird auch eine Auswertung der Gleichungskonstanten im Sinne der Affinitätslehre auf gewohnten Wegen möglich.

Die Ableitung der *Langmuir*schen Gleichung erfolgt mit Hilfe kinetischer Vorstellungen so, daß die Geschwindigkeit ($= v_1'$), mit welcher die Moleküle eines gasförmigen Adsorptivs an der Oberfläche eines festen Adsorbens in unmittelbarer Berührung mit demselben angelagert werden, gleich ist

$$v_1' = k_1' \, p \, (\varkappa - n_1) \tag{1}$$

dabei bedeutet k_1' einen Proportionalitätsfaktor ($=$ Geschwindigkeitskonstante des Adsorptionsvorganges), p den Gasdruck des Adsorptivs, $\varkappa$ die Anzahl der Moleküle des Adsorptivs, welche bei vollständigem monomolekularem Belag auf der Oberfläche Platz haben, und n_1 die Anzahl der Moleküle des Adsorptivs, welche im betrachteten Zeitpunkte bereits an der Oberfläche des Adsorbens festgehalten werden; man sieht, daß $\varkappa$ proportional der Oberflächengröße des Adsorbens zu setzen ist.

Die Geschwindigkeit ($= v_1''$), mit welcher die von der starren Oberfläche festgehaltenen Gasmoleküle wieder an den Gasraum abgegeben werden, ist gleich

$$v_1'' = k_1'' \cdot n_1 \tag{2}$$

wobei hier der Proportionalitätsfaktor k_1'' die Geschwindigkeitskonstante des Desorptionsvorganges bedeutet.

Für den Gleichgewichtszustand gilt $v_1' = v_1''$, woraus sich also sofort die *Langmuir*sche Gleichung ergibt:

$$n_1 = \frac{\varkappa K_1 p}{1 + K_1 p} \tag{3}$$

wobei $k_1'/k_1'' = K_1$ gesetzt wurde. Die Größe K_1 hat bei den nur zwischen Gasen stattfindenden Vorgängen ihr Analogon in der Konstante des

[3] *J. Langmuir*, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1361 (1918); **38**, 2221 (1916).

[4] *H. Dunken*, Z. physik. Chem. (A) **187**, 105, 314 (1940). – *G. M. Schwab* und *E. Pietsch*, Z. physik. Chem. (B) **1**, 385 (1929); Z. physik. Chem. (A) **187**, 313 (1940). – *K. Fischbeck, H. Maas* und *H. Meisenheimer*, Z. physik. Chem. (A) **171**, 385 (1935).

Massenwirkungsgesetzes (= Affinitätskonstante) und kann auch als Maß der Affinität zwischen den Molekülen des Adsorptivs und den Oberflächenmolekülen des Adsorbens angesehen werden oder, wie man auch sagt, als Maß für die Güte (Qualität) der adsorbierenden Stellen gegenüber einem bestimmten Adsorptiv. Durch die Kenntnis der Größe K_1 ergibt sich also für die Adsorptionsvorgänge (die sich ja meist zwischen Molekülen abspielen, von denen die eigentliche Chemie keine Wechselwirkungen kennt) die Möglichkeit, Affinitätsangaben analog denjenigen der klassischen Chemie zu machen und diese beiden Gebiete einer gemeinsamen Systematik einzugliedern.

Die Voraussetzungen, unter denen die obige Beziehung abgeleitet wurde, lassen eine Realisierung nur in den Gebieten kleiner Drucke erwarten. Dort allerdings pflegt die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung sehr befriedigend zu sein. Bei unseren zahlreichen Beobachtungen von Adsorptions-Isothermen, welche die Adsorption von Methanoldampf an Metalloxyden und gelegentlich auch an Metallen betreffen[5], lassen sich die experimentellen Daten meist bis in ein etwas oberhalb $p = 5$ mm liegendes Gebiet sehr gut mit der einfachen *Langmuir*schen Gleichung erfassen. Es besteht kein Anlaß, an unseren diese Versuche betreffenden Auswertungen für die niederen Druckgebiete grundsätzlich etwas zu ändern. Übrigens können bei Stoffen, welche zur Ausbildung aktiver Zustände neigen, bei ganz kleinen Drucken Anomalien auftreten, deren Erklärung nicht nur in dem Hinweis auf die dort vorhandenen relativ großen Versuchsfehler zu liegen braucht. In der Abb. 1 gibt die mit n_1 bezeichnete Kurve den nach Gleichung (3) berechneten Verlauf wieder, wobei $\varkappa = 0{,}123$ und $K_1 = 0{,}809$ gesetzt wurde. Die Zahlenwerte für die Konstanten sind in der vorliegenden Mitteilung stets so errechnet, daß p in Millimetern Quecksilber und n in Millimolen Adsorptiv pro 1 Mol Adsorbens ausgedrückt wurde.

Je höher der Druck ansteigt, desto mehr werden Ausbildungen von Molekülbelagen wahrscheinlich, welche sich als zweite und auch höhere Schicht *auf* die von der Adsorbensoberfläche unmittelbar gebundenen Adsorptiv-Moleküle anlagern. Um diesen Umständen Rechnung zu tragen, ist eine Erweiterung der einfachen *Langmuir*schen Relation erforderlich. In Analogie zu den Gleichungen (1) und (2) ergeben sich für die Anlagerung einer zweiten Molekülschicht die Beziehungen

$$v_2' = k_2' p\,(n_1 - n_2) \tag{4}$$

und

$$v_2'' = k_2'' \cdot n_2 \tag{5}$$

und für die Gleichgewichtsbedingung $v_2' = v_2''$ folgt

$$n_2 = n_1 \frac{K_2 p}{1 + K_2 p} = \varkappa \cdot \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \cdot \frac{K_2 p}{1 + K_2 p} \tag{6}$$

[5] Eine Zusammenstellung der älteren Ergebnisse ist mitgeteilt von *G. F. Hüttig* im Rahmen des von *G.-M. Schwab* herausgegebenen Handbuches der Katalyse, Bd. VI, S. 318–578, Springer-Verlag, Wien 1943.

wobei $k_2'/k_2'' = K_2$ gesetzt wurde. Dieses K_2 ist ein Maß für die Affinität zwischen den in einer Gasphase befindlichen Molekülen des Adsorptivs und den im Zustand der unmittelbaren Bindung an die Adsorbensoberfläche befindlichen Moleküle des Adsorptivs.

Hüttig und *Freitag* (loc. cit. S. 106) haben für die Adsorption von Methanoldampf durch ein Aluminiumpulver bei 20° die Beobachtungen bis etwa $p = 5$ mm durch die einfache *Langmuir*sche Beziehung (= obige Gleichung (3)) befriedigend wiedergeben können, wobei für $\varkappa = 0{,}438$ und für $K_1 = 1{,}538$ zu setzen war. Soll aber nicht nur der beobachtete Verlauf in dem Gebiete niederer Drucke, sondern bis an das Gebiet der Kapillarkondensation heran (etwas oberhalb $p = 40$ mm) richtig wiedergegeben werden, dann muß eine zusätzliche Ausbildung einer adsorbierten zweiten Molekülschicht entsprechend Gleichung (6) angenommen werden, wobei gute Übereinstimmung erhalten wurde, wenn der neu hinzukommenden Konstanten K_2 der Wert = 0,00966 gegeben wurde. Man sieht, daß K_2 angenähert gleich ist $1/P$, wenn man mit P den Gleichgewichtsdruck des Methanoldampfes über der freien Flüssigkeitsoberfläche bei 20° bezeichnet; es ist $P = 96$ mm und also $1/P = 0{,}01042$.

Eine derartige Übereinstimmung wurde von uns in der Folgezeit auch an anderen Adsorptions-Isothermen festgestellt, und es ließ sich auch eine Deutung geben. Leitet man den sich über einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche einstellenden Gleichgewichtsdruck = P aus den gleichen kinetischen Vorstellungen ab, wie dies bei den vorangehenden Gleichungen (1) bis (6) der Fall ist, so erhält man

$$k' \, p \, o = k'' \, o \quad \text{oder} \quad p = k''/k' = 1/K \tag{7}$$

wobei die Größe der Flüssigkeitsoberfläche = o gesetzt wurde. Wenn es sich nun zeigt, daß K_2 und K einander angenähert gleich sind, so bedeutet dies, daß die Affinität, welche ein in der Gasphase befindliches Molekül des Adsorptivs zu einem an der Oberfläche des Adsorbens festgehaltenen Molekül des Adsorptivs hat, nicht sehr verschieden ist von der Affinität, welche das gleiche in der Gasphase befindliche Molekül des Adsorptivs zu den in der ebenen Oberfläche liegenden Molekülen seiner eigenen Flüssigkeit hat[6]. Oder man kann es auch so ausdrücken, daß es für die Affinitätsbetätigung eines in einer Oberfläche liegenden Moleküls keinen großen Unterschied bedeutet, ob es als Flüssigkeit von ausschließlich gleichartigen Molekülen umgeben ist oder ob es adsorptiv auf einer Unterlage festgehalten wird. Daß ein solcher Sachverhalt wohl nur für eine nicht aktivierte, lediglich auf *van der Waal*schen Kräften beruhende Adsorption zutreffen kann, ist wohl naheliegend.

Zieht man auch die dritte und die höheren Molekülanlagerungen in Betracht, so ergibt sich für die insgesamt adsorbierte Menge (= n) die Beziehung

---

[6] Der zugehörige Gleichgewichtsdruck hängt natürlich außer von der Affinität auch von der Konzentration ab, welche für das auf der Oberfläche gebundene Adsorptiv in weiten Grenzen variierbar ist.

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots$$

$$= \varkappa \frac{K_1 p}{(1 + K_1 p)} + \varkappa \frac{K_1 p}{(1 + K_2 p)} \cdot \frac{K_2 p}{(1 + K_2 p)} +$$

$$+ \varkappa \frac{K_1 p}{(1 + K_1 p)} \cdot \frac{K_2 p}{(1 + K_2 p)} \cdot \frac{K_3 p}{(1 + K_3 p)} + \ldots \quad (8)$$

Wenn bereits für K_2 eine näherungsweise Gleichheit mit K besteht (tatsächlich muß K_2 ein wenig größer sein), so wird diese Annäherung der K_n-Werte um so weitgehender sein müssen, je höheren Gliedern sie angehören. Setzt man $K_2 = K_3 = K_4 = \ldots\ldots K_n = 1/P$,

so ergibt sich für (8) der folgende Ausdruck

$$n = \varkappa \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \left[1 + \frac{p/P}{1 + p/P} + \left(\frac{p/P}{1 + p/P} \right)^2 + \left(\frac{p/P}{1 + p/P} \right)^3 + \ldots \right] \quad (9)$$

oder

$$n = \varkappa \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \left[1 + \frac{p}{P} \right] \quad (10)$$

Wir wollen die vorangehend als Gleichung (10) aufgenommene Relation als erweiterte *Langmuir*sche Adsorptions-Isotherme bezeichnen. Diese unterscheidet sich von der einfachen Adsorptions-Isotherme lediglich durch das Hinzutreten des Faktors $(1 + p/P)$. Durch die Erweiterung wird keine neue individuelle Konstante eingeführt, sondern der Faktor ist lediglich von einer wohl immer gut bekannten Naturkonstanten des Adsorptivs abhängig. Somit sollte es bei den zuständigen Sachverhalten immer möglich sein, neben der sich nur auf einen monomolekularen Belag beziehenden einfachen Gleichung auch die die Anlagerung von höheren Schichten berücksichtigende erweiterte Gleichung anzugeben.

Zur Beurteilung der Anwendbarkeit und der modellmäßigen Richtigkeit einer solchen Gleichung ist die Prüfung durch verschiedene Autoren an einem genügend umfangreichen Beobachtungsmaterial wohl unerläßlich. Als unseren vorläufigen Beitrag hiezu möchten wir die folgenden Beispiele vergegenwärtigen.

1. In der Abb. 1 ist die von *Hüttig* und *W. Sedlatschek*[7] bei 20^0 beobachtete Adsorption von Methanoldampf an einem bei 700^0 vorerhitzten Fe_2O_3-Präparat dargestellt. Das Beispiel mit dieser Vorerhitzungstemperatur wird hier gewählt, weil eine solche Temperatur einerseits wohl ausreichend ist, um die hier unerwünschten Oberflächenaktivitäten im wesentlichen zu beseitigen, und sie anderseits nicht so hoch ist, daß in der Oberfläche teilweise Reduktion zu Fe_3O_4 zu befürchten wäre. Auf der Abszisse ist p (mm), auf der Ordinate n = Anzahl Millimole CH_3OH pro 1 Mol Fe_2O_3 aufgetragen. Die der Beobachtung entsprechenden Punkte sind in dem Diagramm geringelt eingezeichnet. Die stark voll eingezeichnete Kurve gibt den nach Gleichung (10) berechneten Verlauf, wobei $K_1 = 0{,}809$

[7] S. 222, Tabelle 2, Kolonne 700^0 der Mitt. von *G. F. Hüttig* und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 (1938).

und $\varkappa = 1{,}234$ gesetzt ist; für P ist der Dampfdruck des flüssigen Methanols bei 20°, also 96 mm eingesetzt. Die so berechnete Kurve vermag die bis etwa $p = 45$ mm beobachteten Werte richtig wiederzugeben, während bei den höheren Drucken die von der Kapillarkondensation herrührenden Abweichungen in Erscheinung treten. In der Abb. 1 sind ferner gemäß der Gleichung (9) die den einzelnen Summanden $n_1, n_2, n_3 \ldots$ entsprechenden Kurven einzeln gezeichnet, ihre Summation ergibt die vorhin besprochene stark voll ausgezogene Resultierende. Während der $\varkappa$-Wert gegenüber Ver-

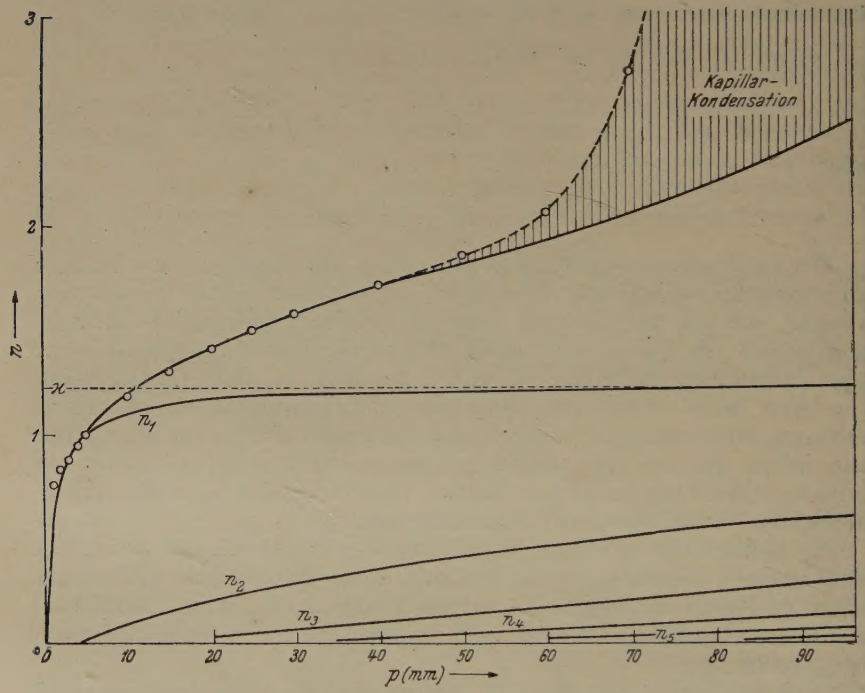


Abb. 1.

suchsfehlern wenig empfindlich ist, kann die Unsicherheit des K_1-Wertes auf etwa $\pm$ 0,1 veranschlagt werden, wobei der für $p = 1$ mm gemessene Wert mit seinem relativ hohen Fehler bei dieser Schätzung unberücksichtigt geblieben ist.

Die analoge Sachlage wie die vorangehende haben wir auch bei den in dieser Hinsicht untersuchten übrigen Adsorptions-Isothermen mit einem Metalloxyd als Adsorbens und Methanol als Adsorptiv angetroffen.

2. Falls das Adsorbens von keiner Kapillaren durchzogen ist, so würde damit eine Sachlage gegeben sein, welche für die Zuständigkeit der Gleichung (10) in dem ganzen Adsorptionsbereiche von $p =$ Null bis $p = P$ (also bis zu dem Druck, bei welchem die Verflüssigung über der planen Oberfläche

erfolgt) eine Voraussetzung ist. Aber auch die Beziehung des P-Wertes auf die ebene (und nicht gekrümmte) Flüssigkeitsoberfläche dürfte einem solchen Fall angepaßter sein. Eine solche Vorbedingung darf an einem zerriebenen Kristallpulver zumindest als näherungsweise zutreffend angenommen werden. Mein Mitarbeiter *G. Pietzka*[8] hat einen sehr reinen Bergkristall in einer Korundreibschale weitgehend zerrieben und bei 25,5° bei ansteigendem Druck ($= p$ mm) die adsorbierte Menge des Adsorptivs ($= n$ Millimole/l Mol SiO_2) bestimmt. Als Adsorptiv wurde CH_3OH und C_2H_5OH gewählt. Es wurde beobachtet

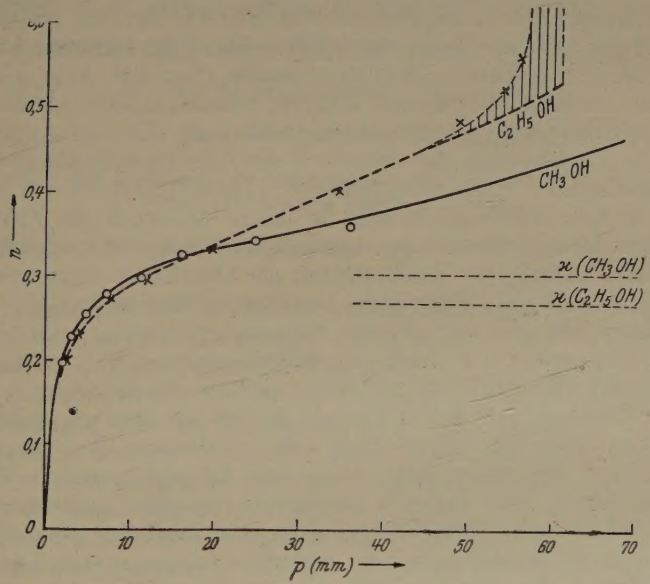


Abb. 2.

für CH_3OH:

$p =$	1,9	3,0*	5,0	7,3	11,3*	16,3	24,7	35,9
$n =$	0,198	0,227	0,255	0,278	0,300	0,328	0,344	0,363

und für C_2H_5OH:

$p =$	2,5	4,0*	7,7	12,1*	19,4	34,7	48,7	54,3	56,1
$n =$	0,203	0,233	0,276	0,300	0,336	0,403	0,487	0,524	0,565

In der Abb. 2 sind die in bezug auf das CH_3OH beobachteten Werte geringelt, die auf C_2H_5OH bezüglichen Werte durch ein Kreuzchen bezeichnet. Die nach Gleichung (10) sich berechnenden Werte sind, insoweit sie das CH_3OH betreffen, als stark volle, insoweit sie das C_2H_5OH betreffen, als stark gestrichelte Kurven eingetragen. Hiebei ist für CH_3OH $K_1 = 0{,}888$

[8] Hier erstmalig mitgeteilte Versuchsergebnisse.

und $\varkappa = 0{,}306$ gesetzt, ferner ist P der Sättigungsdruck des flüssigen CH_3OH über der ebenen Oberfläche bei 25,5°, das ist 130 mm; bei der Berechnung der auf C_2H_5OH bezüglichen Kurve wurde $K_1 = 1{,}080$ und $\varkappa = 0{,}269$ gesetzt, ferner ist hier P durch den Wert 60,78 gegeben. Die zur Berechnung der $\varkappa$- und K-Werte verwendeten Wertpaare sind in der obigen Zusammenstellung der Meßergebnisse durch ein * bezeichnet. Wir stellen fest, daß sich *sämtliche* beobachteten Werte durch diese Gleichungen erfassen lassen; ausgenommen hievon sind lediglich die bei C_2H_5OH in dem Bereich oberhalb $p = 48$ mm beobachteten Werte, wo relativ schwache Kapillaritätseffekte mitspielen. Daß das $\varkappa$ für CH_3OH etwas größer ist als das $\varkappa$ für C_2H_5OH, ist ohne weiteres dadurch verständlich, daß auf der gleichen Oberfläche eine größere Anzahl der kleineren CH_3OH-Moleküle als der größeren C_2H_5OH-Moleküle Platz hat. Aber auch das beobachtete Verhältnis der beiden $\varkappa$-Werte, nämlich $0{,}306 : 0{,}269 = 1{,}14$, ist größenordnungsmäßig verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß bei den Flüssigkeiten das Verhältnis des Oberflächenbedarfs für die gleiche Molekülzahl $= (46{,}07/0{,}7894)^{2/3} : (32{,}04/0{,}7915)^{2/3} = 1{,}28$ veranschlagt werden kann; hiebei sind in jedem Ausdruck im Zähler die Molekulargewichte, im Nenner die zugehörigen Dichten der beiden Flüssigkeiten gesetzt, so daß hier das Verhältnis der Oberfläche betrachtet wird, welche ein aus *ein* Mol Flüssigkeit bestehender Würfel hat.

Wir halten die im vorliegenden dargelegte Auswertungsart, welche die Anlagerung zweier oder mehrerer Molekülschichten mit verschiedener Bindungsstärke, zumindest bei der ersten und zweiten Schichte, in Ansatz bringt, für sinnvoller als die in unseren älteren Arbeiten vorgenommene Unterstellung über die Anwesenheit von mindestens zwei durch ihre Bindekraft sich unterscheidenden Arten von Adsorptionsstellen. Für die Festlegung der $\varkappa$- und der den Chemiker vor allem interessierenden K_1-Werte leisten beide Betrachtungsweisen prinzipiell das gleiche, indem sie beide in dieser Beziehung auf der einfachen *Langmuir*schen Gleichung fußen. Während also die Aussagen unserer älteren Arbeiten über die „besser" adsorbierenden Stellen grundsätzlich unverändert belassen werden können, sind die einer strengeren Kritik nicht standhaltenden Ausdeutungen über die „schlechter" adsorbierenden Stellen zu streichen und allenfalls durch die Vorstellung einer adsorptiven Anlagerung von zweiten und höheren Molekülschichten zu ersetzen.

Die K_1-Werte stellen das eigentliche Maß für die chemische Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens dar. Das Interesse an ihnen ist dann besonders groß, wenn nicht der auf *van der Waals*schen Kräften beruhende Zwischenzustand, sondern der thermodynamisch endgültige, auf spezifisch chemischen Kräften beruhende und als „aktivierte Adsorption" bezeichnete Zustand vorliegt. Es liegen von *G. Pietzka* Versuchsreihen über die Adsorptions-Isothermen von CH_3OH, C_2H_5OH und CCl_4 an SiO_2, TiO_2, ZrO_2 und ThO_2 (sowie von *G. H. Neumayr* an SnO_2) von verschiedener Vorgeschichte und bei verschiedenen Versuchstemperaturen vor. Eine kurze Mitteilung dieser Ergebnisse wird in der nachfolgenden Arbeit gegeben.

Über die adsorptive Bindung von Methanol und Äthanol an die Oxyde des Siliciums, Titans, Zirkoniums und Thoriums.

Von **G. F. Hüttig** und **G. Pietzka.**

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 19. Juli 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Wir haben eine Reihe von Adsorptions-Isothermen aufgenommen, bei welchen als Adsorptiv die Dämpfe von CH_3OH, C_2H_5OH und gelegentlich auch CCl_4 und als Adsorbens SiO_2, TiO_2, ZrO_2 und ThO_2 verwendet wurden. Hiebei wurde besonderer Wert auf eine weitgehende Reinigung und Trocknung der als Adsorptiva benützten Flüssigkeiten gelegt. Als Adsorbentien wurden verwendet: a) ein sehr reiner *Bergkristall,* der in einer Korundreibschale weitgehend zerrieben wurde, b) ein *Quarzglas,* welches in einem Stahlmörser gepulvert, dann in einem Platintiegel mit konzentrierter Salzsäure behandelt und nach der Filtration mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde, c) ein *Rutil* und d) ein *Anatas,* welch beide letzteren Präparate sehr reine Erzeugnisse des „Vereins für chemische und metallurgische Produktion", Prag, waren, und deren physikalische Einheitlichkeit von uns auf röntgenspektroskopischem Wege überprüft wurde, e) ZrO_2 war ein mit der Bezeichnung „reinst" versehenes Präparat der Fa. *W. Franke,* Frankfurt a. M., das vor seiner Verwendung während 30 Minuten auf 1050° erhitzt wurde, und f) ThO_2, ein mit der Bezeichnung „reinst" versehenes Präparat von *E. Merck,* Darmstadt.

Die Messung der Adsorptionen erfolgte in einer Weise, wie sie grundsätzlich schon früher beschrieben wurde[1]. Durch Schiefstellung des Manometerschenkels konnte eine Ablesungsgenauigkeit des Druckes p auf etwa 0,1 mm erreicht werden. Besonderes Augenmerk wurde auf die Vermeidung jedweder Berührung der Adsorptivdämpfe mit gefetteten Hähnen oder Schliffen gelegt. Bei allen im nachfolgenden mitgeteilten Ergebnissen handelt es sich um „Aufbau"-Isothermen, das heißt, dem Adsorbens wurde portionsweise der Adsorptivdampf zugeführt und die Einstellung auf

[1] *G. F. Hüttig* und *T. Freitag,* Z. anorg. Chem. **252**, 97 (1943).

das Gleichgewicht erfolgte durch sinkenden Druck. Die gelegentlich im Anschluß an die Aufbau-Isothermen beobachteten Abbau-Isothermen (vgl. nachfolgend bei Anatas die bei 35,5° aufgenommene Isotherme) unterscheiden sich von den ersteren nur durch kleine; aber deutliche Abweichungen. Bei den Aufbau-Isothermen verringert sich im allgemeinen die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit steigendem n-Wert. Darüber lagert sich ein mit steigendem n-Wert periodisch einsetzender Wiederanstieg der Einstellgeschwindigkeit, der in naher ursächlicher Beziehung zu der Ausbildung aufeinanderliegender molekularer Adsorptionsschichten zu stehen scheint. Im allgemeinen ist die Einstellungsgeschwindigkeit bei C_2H_5OH nur etwa halb so groß wie bei CH_3OH und CCl_4.

Im nachfolgenden sind die beobachteten Wertpaare der Adsorptions-Isothermen mitgeteilt. In den *ersten* Zeilen ist der Gleichgewichtsdruck $= p$ (mm) angegeben und unmittelbar darunter der zugehörige Wert für $n =$ (Anzahl Millimole des Adsorptivs pro ein Mol Adsorbens) vermerkt:

1. *Bergkristall* / CH_3OH bei 25,5°:

$p =$	1,9	3,0	5,0	7,3	11,3	16,3	24,7	35,9
$n =$	0,198	0,227	0,255	0,278	0,300	0,328	0,344	0,363

2. *Bergkristall* / C_2H_5OH bei 25,5°:

$p =$	2,5	4,0	7,7	12,1	19,4	34,7	48,7	54,3	56,1
$n =$	0,203	0,233	0,276	0,300	0,336	0,403	0,487	0,524	0,565

3. *Quarzglas* / CH_3OH bei 25,5°:

$p =$	2,0	3,6	5,0	7,1	13,1	23,5	35,0	45,2
$n =$	0,145	0,174	0,198	0,221	0,252	0,297	0,327	0,352

4. *Quarzglas* / C_2H_5OH bei 25,5°:

$p =$	1,4	3,0	7,0	14,8	23,7	38,7	51,6	57,2	79,7
$n =$	0,113	0,150	0,206	0,244	0,269	0,348	0,443	0,509	0,586

5. *Rutil* (A = feinteilig) / CH_3OH bei 25,5°:

$p =$	0,2	0,5	1,9	5,4	11,7	24,1	30,5	39,1	47,3
$n =$	0,467	1,033	1,915	2,638	3,168	3,467	3,594	3,720	3,845
$p =$	57,2	66,9	78,2						
$n =$	3,944	4,090	4,260						

6. *Rutil* (A) / C_2H_5OH bei 25,5°:

$p =$	0,3	2,4	2,8	5,0	7,0	12,6	29,3
$n =$	0,696	1,280	1,338	1,570	1,730	1,998	2,330

7. *Rutil* (A) / CCl_4 bei 25,5°:

$p =$	4,5	8,5	11,6	15,8	21,6
$n =$	0,346	0,603	0,802	1,038	1,368

8. *Rutil* (B = weniger feinteilig) / CH_3OH bei 18°:

p =	0,2	0,3	0,6	0,7	1,5	3,6	8,6
n =	0,658	0,950	1,200	1,220	1,425	1,815	2,175

9. *Rutil* (B) / CH_3OH bei 28,0°:

p =	0,2	0,3	0,4	1,8	2,1	2,4	3,7	4,7	5,9
n =	0,730	0,857	0,965	1,268	1,290	1,387	1,550	1,699	1,778
p =	9,2	13,7							
n =	1,990	2,170							

10. *Rutil* (B) / CH_3OH bei 38,0°:

p =	0,5	0,6	2,4	2,6	4,9	5,6	6,8	7,6
n =	0,689	0,794	1,281	1,410	1,623	1,642	1,733	1,798

11. *Rutil* (B) / CH_3OH bei 48,0°:

p =	0,4	0,5	0,8	1,4	2,4	3,2	5,0	5,2	7,7
n =	0,687	0,709	0,801	0,963	1,163	1,282	1,459	1,474	1,653

12. *Anatas* / CH_3OH bei 25,5°:

p =	0,15	0,2	1,8	5,9	12,0	18,8
n =	1,062	1,462	2,288	3,015	3,537	3,843

13. *Anatas* / CH_3OH bei 35,5°:

p =	0,1	0,6	2,8	7,8	15,1	21,7	26,1	32,7
n =	0,518	1,640	2,330	2,747	3,180	3,468	3,620	3,723
p =	41,4	51,0						
n =	3,886	3,986						

anschließend Abbau:

p =	24,9	20,7	18,3	14,7	10,6	6,9	5,0	3,4
n =	3,597	3,490	3,445	3,314	3,183	2,985	2,783	2,660
p =	2,3	1,2						
n =	2,530	2,230						

14. *Anatas* / CH_3OH bei 45,5°:

p =	0,3	1,2	3,7	8,8	15,2	21,3	28,8	35,7	42,8
n =	0,725	1,378	2,005	2,420	2,777	3,005	3,196	3,279	3,313
p =	50,7	60,8							
n =	3,378	3,477							

15. ZrO_2 (geglüht) / CH_3OH bei 25,5°:

p =	0,6	3,3	10,8	18,7	27,4	35,4	45,4
n =	0,837	2,264	2,662	2,840	3,079	3,193	3,240

16. ZrO_2 (ungeglüht) / CH_3OH bei 25,5°:

p =	0,3	0,8	1,6	3,4	7,1	14,2	24,3
n =	0,522	1,303	2,337	3,328	3,654	4,400	4,940

17. ZrO_2 (ungeglüht) / C_2H_5OH bei 25,5°:

$p =$	0,8	1,4	2,1	3,9	7,9	15,1	19,8	27,5	30,1
$n =$	1,052	2,075	2,580	3,222	3,688	4,223	4,591	5,249	5,498

18. ThO_2 / CH_3OH bei 25,5°:

$p =$	0,2	0,6	0,9	1,4	2,6	6,5	10,3	16,3
$n =$	2,67	4,30	6,46	8,07	9,76	11,48	12,12	13,08

19. ThO_2 / C_2H_5OH bei 25,5°:

$p =$	0,6	1,4	2,5	3,5	6,2	12,5	23,1	33,9	39,2
$n =$	2,203	3,595	5,190	7,010	9,150	10,92	12,19	13,58	14,80

Die Auswertung der voranstehenden Beobachtungsreihen erfolgte auf der Grundlage einer erweiterten *Langmuir*schen Adsorptions-Isotherme von der Form

$$n = \frac{Kp}{(1+Kp)}\left(1+\frac{p}{P}\right)$$

wie sie bereits früher[2] begründet wurde. Hierin bedeutet $\varkappa$ die Anzahl Milli-Mole-Adsorptiv, welche bei vollständigem molekularen Belag auf 1 Mol der Adsorbensoberfläche Platz haben, K bedeutet die die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens kennzeichnende Affinitäts-Konstante und P (mm) den Dampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs auf seiner freien ebenen Oberfläche bei der Temperatur $= t$ der Isotherme. Die Feststellung der uns als Material-Konstanten interessierenden Größen $\varkappa$ und K erfolgte praktisch so, daß in Analogie zu dem einfachen *Langmuir*schen Diagramm auf der Abszisse die beobachteten p-Werte und auf der Ordinate die zugehörigen Werte $p\,(1+p/P)/n$ aufgetragen wurden. Bei der Gültigkeit der obigen Gleichung müssen die so abgebildeten Werte auf eine Gerade zu liegen kommen, deren Tangente des Neigungswinkels $= 1/\varkappa$ und deren Abschnitt auf der Ordinate $= 1/\varkappa K$ ist. Den Abweichungen, welche die einzelnen Punktlagen allenfalls von einem geradlinigen Verlauf aufwiesen, wurde bei Festlegung der geradlinigen Resultierenden sorgfältigst Rechnung getragen. Den in dem Gebiet von etwa $p = 1$ bis 10 mm angestellten Beobachtungen wurden bei solchen Mittelwertsbildungen ein höheres Gewicht zugebilligt, da in den Gebieten ganz kleiner Drucke sich der Beobachtungsfehler stärker auswirkt und in dem Gebiet der hohen Drucke die durch den Korrektions-Faktor $(1+p/P)$ herangetragenen Unsicherheiten verstärkt zur Auswirkung kommen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die auf diese Weise[3] ermittelten Konstanten mitgeteilt, wobei überdies der bei der Berechnung mitverwendete P-Wert vermerkt wurde.

[2] Vgl. in der vorangehenden Mitt. die Gleichung (10).

[3] In der vorangehenden Mitt. ist die Berechnung der Konstanten für die Isothermen 1 und 2 lediglich unter Berücksichtigung je zweier Wertpaare erfolgt, so daß dort die numerischen Ergebnisse mit denjenigem der vorliegenden Tabelle nicht identisch sind.

Nr.	Adsorbens	Adsorptiv	t^0	P	$\varkappa$	K
1.	SiO_2 Bergkristall	CH_3OH	25,5	130	0,30	1,1
2.	SiO_2 „	C_2H_5OH	25,5	60,8	0,27	1,3
3.	SiO_2 Quarzglas	CH_3OH	25,5	130	0,25	0,6
4.	SiO_2 „	C_2H_5OH	25,5	60,8	0,21	0,9
5.	TiO_2 Rutil A	CH_3OH	25,5	130	3,2	0,7
6.	TiO_2 „ „	C_2H_5OH	25,5	60,8	1,8	0,9
7.	TiO_2 „ „	CCl_4	25,5	118,5	3,0	0,027
8.	TiO_2 Rutil B	CH_3OH	18,0	87	2,2	1,1
9.	TiO_2 „ „	CH_3OH	28,0	146	2,1	0,8
10.	TiO_2 „ „	CH_3OH	38,0	240	2,1	0,7
11.	TiO_2 „ „	CH_3OH	48,0	377	2,0	0,6
12.	TiO_2 Anatas	CH_3OH	25,5	130	3,4	0,9
13a.	TiO_2 „ Aufbau	CH_3OH	35,5	216,5	3,2	1,2
13b.	TiO_2 „ Abbau	CH_3OH	35,5	216,5	3,1	1,6
14.	TiO_2 Anatas	CH_3OH	45,5	340	2,7	0,9
15.	ZrO_2 geglüht	CH_3OH	25,5	130	2,6	2,0
16.	ZrO_2 ungeglüht	CH_3OH	25,5	130	4,4?	0,5?
17.	ZrO_2 „	C_2H_5OH	25,5	60,8	3,6	1,4?
18.	ThO_2	CH_3OH	25,5	130	12,0?	1,7?
19.	ThO_2	C_2H_5OH	25,5	60,8	10 ?	0,7?

Die Wiedergabe der Beobachtungen durch die obige erweiterte *Langmuir*sche Gleichung ist dort in befriedigender Weise gewährleistet, wo von vornherein wesentliche Inhomogenitäten der Oberfläche oder das Auftreten umfangreicherer Kapillarsysteme nicht zu erwarten waren. Dies sind also die durch mechanisches Zerpulvern von Bergkristall und Quarzglas entstandenen Adsorbentien (Nr. der Adsorptions-Isothermen 1 bis 4, vgl. auch die Abb. 2 der vorangehenden Mitteilung). Aber vielleicht läßt sich sogar schon hier erkennen, daß die der obigen erweiterten *Langmuir*schen Gleichung zugrunde liegende Gleichsetzung von $K_2 = 1/P$ den Charakter einer Näherung zweiter Ordnung hat, indem K_2 tatsächlich ein wenig größer ist. Das läßt sich so deuten, daß die Affinität eines gasförmigen Adsorptiv-Moleküls zu einem bereits adsorbierten Molekül denn doch noch ein klein wenig größer ist als zu einem in der ebenen flüssigen Oberfläche liegenden Adsorptiv-Molekül, oder — was keinen Gegensatz hiezu bedeutet — daß in der obigen Beziehung das P etwas kleiner einzusetzen ist, also mit einem Wert, wie er nicht dem Dampfdruck der ebenen, sondern einer kapillar gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche zukommt.

Bei den durch Ausfällung oder chemische Zersetzung entstandenen Adsorbentien (Nr. 5 bis 19) muß mit kleineren oder größeren Ungleichartigkeiten der Oberfläche gerechnet werden. Bei nahezu allen unseren TiO_2-Präparaten und dem geglühten ZrO_2 werden die ersten ihnen zugeführten Adsorptivanteile mit einer größeren Festigkeit gebunden, als sie den in der obigen Tabelle angegebenen K-Werten entsprechen. Das wäre durch eine gesteigerte Aktivität infolge des Auftretens von Leer-

stellen, Fehlordnungen, Kanten, Rissen usw. gut erklärbar. Insolang, als die Effekte dieser Erscheinungen im Vergleich zu den übrigen (den „normalen") gering sind, beeinträchtigen sie zwar die Genauigkeit der normalen Auswertung, ohne jedoch deren Ergebnisse illusorisch zu machen.

Berechtigte Zweifel bezüglich einer sinnvollen Auswertungsmöglichkeit unserer Ergebnisse ergeben sich bei den ungeglühten ZrO_2-Präparaten (Nr. 16 und 17) und den ThO_2-Präparaten (Nr. 18 und 19). Bereits der Vergleich der im Aufbau und Abbau der im Anatas gewonnenen Isotherme (Nr. 13a und 13b) zeigt, daß in der zwischen beiden Versuchen liegenden Zeit eine Verfestigung der adsorptiven Bindung eingetreten ist (Anstieg des *K*-Wertes von 1,2 auf 1,6), also daß hier eine Nachwirkungserscheinung vorliegt, welche unter den von *H. S. Taylor* geprägten Begriff der „aktivierten Adsorption" einzuordnen ist. Abgesehen davon, daß die Vorstellungskreise, welche zu einer Ableitung der *Langmuir*schen Gleichung unter Vorraussetzung *van der Waals*scher Adsorptionskräfte führen, nicht auch auf den Fall der aktivierten Adsorption anwendbar sein müssen, wird der allmählich fortschreitende Übergang von der *van der Waals*schen zur aktivierten Adsorption schwer entwirrbare Mannigfaltigkeiten verschiedener Bindungsfestigkeiten bewirken. Zustände dieser Art scheinen insbesondere schon die an dem ThO_2 beobachteten Isothermen angetroffen zu haben, so daß wir die diesbezüglichen in der Tabelle aufgenommenen Konstanten mit einem Fragezeichen versehen mußten.

Den in der Tabelle verzeichneten Konstanten entnehmen wir folgendes:

1. Dort, wo sich zwei oder mehrere Isothermen lediglich durch die Temperatur unterscheiden, sind sie durch den gleichen $\varkappa$-Wert gekennzeichnet (vgl. Nr. 8, 9, 10, 11). Ein kleines und gelegentlich auch deutlicheres (vgl. Nr. 12, 13a, 13b, 14) Absinken der $\varkappa$-Werte mit steigender Temperatur würde bedeuten, daß der Oberflächenbedarf der adsorbierten Moleküle mit steigender Temperatur rascher zunimmt, als es der thermischen Ausdehnung der Adsorbensoberfläche entsprechen würde. Eine solche raschere Zunahme kann auch auf eine gesteigerte Beweglichkeit der absorbierten Moleküle in der Oberfläche, also auf eine mit der Temperatur anwachsende Oberflächen-Fremd-Diffusion zurückgeführt werden.

2. Dort, wo sich zwei Isothermen lediglich dadurch unterscheiden, daß in dem einen Fall als Adsorptiv CH_3OH, in dem anderen C_2H_5OH gewählt wurde, resultiert im ersteren Fall ein höherer $\varkappa$-Wert als im letzteren Fall, entsprechend dem geringeren Oberflächenbedarf des CH_3OH. In den komplikationsfreien Fällen verhält sich $\varkappa\,(CH_3OH) : \varkappa\,(C_2H_5OH) = 1{,}11$ (bei Nr. 1 und 2) bzw. $= 1{,}19$ (bei Nr. 3 und 4).

3. Dort, wo sich mehrere Isothermen lediglich durch die Adsorptiva unterscheiden, ist die Bindungsfestigkeit am größten bei dem C_2H_5OH, etwas kleiner bei CH_3OH und viel kleiner bei CCl_4 (vgl. Nr. 1 und 2, ferner 3 und 4 und weiters 5, 6 und 7). Der *K*-Wert für die Versuche mit C_2H_5OH wurde 1,2 bis 1,5mal höher festgestellt als für die entsprechenden Versuche mit CH_3OH und 33mal so hoch als bei den

entsprechenden Versuchen mit CCl_4. Man sieht, daß für die Affinität der Adsorptionskräfte die Moleküle des Adsorptivs und wohl insbesondere deren Dipolmoment von beherrschendem Einfluß sind.

4. Dort, wo sich mehrere Isothermen lediglich durch ihre Temperatur unterscheiden, sinkt in komplikationsfreien Fällen die Affinität der Adsorption mit wachsender Temperatur. So zeigt der Vergleich von Nr. 8, 9, 10 und 11, daß der der Isotherme von 18^0 zukommende K-Wert $= 1{,}1$ bei dem Übergang auf 48^0 auf den K-Wert $= 0{,}6$, also etwa auf die Hälfte absinkt. Bei der eben genannten Isothermenreihe läßt sich die Abhängigkeit der K-Werte von der absoluten Temperatur T leidlich ausreichend durch die Gleichung $-\ln K = -4100/1{,}985\ T + 7{,}08$ wiedergeben. Angesichts der großen Empfindlichkeit, welche die K-Werte gegenüber Unregelmäßigkeiten und Versuchsfehlern haben, halten wir aber etwaige Bemühungen um eine Sinngebung dieser Gleichung für nicht angebracht. Insbesondere muß darauf hingewiesen werden, daß eine gesteigerte Temperatur nicht nur eine Verminderung der *van der Waals*chen Affinitätskräfte zu bewirken braucht, sondern auch gleichzeitig die Ursache des Zustandekommens von aktivierten Adsorptionen sein kann (vgl. 12, 13a, b, 14).

5. Einen nennenswerten Einfluß auf die Größe der Adsorptions-Affinität kann auch bei sonst identischer chemischer Zusammensetzung der Zustand der Adsorbensoberfläche haben. Das einwandfreieste Beispiel stellt wohl der Vergleich von Bergkristall und Quarzglas dar (Nr. 1 und 3, ferner 2 und 4), welcher lehrt, daß an dem Bergkristall die durch den K-Wert ausgedrückte Adsorptions-Affinität gegenüber CH_3OH etwa 1,8mal, gegenüber C_2H_5OH etwa 1,4mal so groß als an dem Quarzglas ist. Im allgemeinen scheint allerdings der von dem Zustand herrührende Einfluß nur mäßig zu sein (vgl. z. B. Rutil/Anatas), so daß sich hier kaum eine sehr charakteristische Größe für den Zustand ergibt. Umsomehr sind aber bei der Beurteilung des starren Oberflächenzustandes Art und Ausmaß der Abweichungen von der erweiterten *Langmuir*schen Gleichung charakteristisch. Insoweit solche Anomalien von aktivierten Adsorptionen herrühren, ist zu bedenken, daß diese Effekte auch von der Berührungs*dauer* zwischen Adsorptiv und Adsorbens abhängen.

6. Innerhalb der Reihe SiO_2, TiO_2, ZrO_2 und ThO_2 waren die Unterschiede der Adsorptions-Affinität gegenüber dem gleichen Adsorptiv kaum größer, als sie auch infolge von Zustandsverschiedenheiten bei dem chemisch identischen Stoff beobachtet werden. Unzweifelhaft können ZrO_2 und ThO_2 gegenüber CH_3OH und C_2H_5OH deutlich größere Adsorptions-Affinitäten betätigen als das SiO_2 und TiO_2. Das würde auch im Einklang mit der größeren Affinität stehen, welche das H_2O, als das erste Glied dieser homologen Reihe, gegenüber ZrO_2 und ThO_2 im Vergleich zu SiO_2 und TiO_2 hat[4].

[4] Vgl. *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, „Hydroxyde und Oxydhydrate", Akad. Verlagsges. Leipzig 1937, S. 574 f. (Affinitätstabellen).

In dem Maße, als die Affinität in der Richtung (SiO_2, TiO_2) → ZrO_2 → → ThO_2 gegenüber H_2O bzw. CH_3OH bzw. C_2H_5OH zunimmt, steigert sich auch die Tendenz zu der die endgültigen Gleichgewichte anstrebenden aktivierten Adsorption. Diese, die eigentlichen chemischen individuellen Wechselwirkungen in der Oberfläche betreffenden Vorgänge und Zustände sind es, welche den Chemiker besonders interessieren und zu deren Systematik noch sehr wenig Beobachtungsmaterial vorliegt. Bei den von uns zur Untersuchung herangezogenen Stoffsystemen läßt sich aus thermodynamischen Gründen voraussehen, daß eine immer fortschreitende aktivierte Adsorption beispielsweise bei dem CH_3OH in einem Zerfall von CO und $2H_2$ und eine Abdissoziation dieser Gase in den Gasraum bis zu sehr hohen Gleichgewichtsdrucken münden muß. Das Adsorbens würde also immer mehr den Charakter eines Katalysators annehmen[5], bis praktisch nur die gasförmigen Zersetzungsprodukte in der Gasphase enthalten sind. Zu einer aktivierten Adsorption als dem endgültigen Ziele des Geschehens könnten allenfalls die mit CCl_4 als Adsorptiv ausgeführten Versuche führen. Doch erscheint es hier wiederum nicht sichergestellt, ob die aktivierte Adsorption nicht einen Zwischenzustand auf dem Wege zu einem weiteren Vorgang darstellt (beispielsweise dem Vorgang $ThO_2 + CCl_4 \rightarrow ThCl_4 - CO_2$ oder Karbidbildung und ähnliches), an welchem sich das Adsorbens nicht nur mit seiner Oberfläche, sondern als echter chemischer Partner beteiligt.

Außer den vorangehend besprochenen Versuchsreihen hat *G. H. Neumayr*[6] in sehr verschiedenartiger Weise SnO_2-Präparate hergestellt und die Adsorptions-Isothermen gegenüber CH_3OH-Dämpfen bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Eine kurze Mitteilung dieser Ergebnisse muß einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleiben.

---

[5] Vgl. hiezu in: „Handbuch der Katalyse", Bd. VI, Springer-Verlag, Wien 1943, den Abschnitt von *G. F. Hüttig*, „Chemische Affinität" und „Katalytische Affinität", S. 334 ff.

[6] *G. H. Neumayr*, „Über die Adsorption von Methanol an Zinndioxyd", Diplomarbeit, Deutsche Techn. Hochschule Prag 1945.

Elektronenmikroskopische Untersuchung von Aktivkohlen.

Von **G. Ruess** und **W. Ruston** (Zell am See-Thumersbach).

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Juli 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Die Primär- und Sekundärstruktur von Aktivkohlen ist durch Röntgenuntersuchung im Verein mit Adsorptionsmessungen und der Messung der katalytischen Wirksamkeit insbesondere durch die Arbeiten von *E. Berl*[1] und *U. Hofmann*[2] und Mitarbeitern weitgehend aufgeklärt worden. Danach ist wesentlich für die Adsorptions- und katalytische Leistung von Aktivkohlen das Vorliegen extrem kleiner Graphitkristalle, deren enorme Kristalloberfläche infolge des lockeren Zusammenbaus zu Sekundäraggregaten für den zu absorbierenden Stoff weitgehend zugänglich ist.

Die Kristallgröße von Aktivkohlen ist aus den Halbwertsbreiten der Röntgeninterferenzen nach dem Verfahren von *von Laue* und *Brill*[3] zu etwa 10 bis 30 Å in Höhe und Durchmesser bestimmt worden, daraus errechnet sich die theoretische Oberfläche aller Kristalle zu etwa 1000 bis 3000 m^2 g Kohlenstoff. Die aus Adsorptionsmessungen geschätzte wirksame Oberfläche kann im günstigsten Fall maximal etwa $^1/_3$ bis zur Hälfte der theoretischen Kristalloberfläche betragen, d. h., die Wände zwischen den Poren im Korn können nur mehr etwa 2 bis 3 Graphitkristalle dick sein, müssen also in der Größenordnung von 10^{-7} cm liegen. Dies ist bei der Festigkeit, die die Körner einer Adsorptionskohle besitzen, verblüffend.

Die mikroskopische Untersuchung von Aktivkohlen, wie sie u. a. von *A. Engelhardt*[4] durchgeführt wurde, zeigt einen lockeren schwammigen Aufbau der Kohlekörner mit Hohlräumen von etwa 10^{-3} bis 10^{-4} cm

[1] *E. Berl, K. Andress, L. Reinhardt* und *W. Herbert*, Z. physik. Chem. (A) **158**, 273 (1932).

[2] *U. Hofmann*, Z. angew. Chem. **44**, 841 (1931). – *U. Hofmann* und *W. Lemcke*, Z. anorg. Chem. **208**, 194 (1932). – *W. Lemcke* und *U. Hofmann*, Z. angew. Chem. **47**, 37 (1934). – *U. Hofmann* und *D. Wilm*, Z. Elektrochemie **42**, 504 (1936).

[3] *M. v. Laue*, Z. Kristallogr. und Mineral. **64**, 115 (1926). – *R. Brill*, Übersicht in Kolloid-Z. **55**, 164 (1931).

[4] *A. Engelhardt*, Kolloid-Z. **71**, 236 (1935).

Durchmesser. Dieses Hohlraumsystem erlaubt aber auf keinen Fall die hohen Adsorptionsleistungen der Kohlen. Nach *E. Wicke*[5] stellen die Makroporen nur die Zufahrtswege für den zu adsorbierenden Stoff dar, und der Transport durch die Makroporen in das Korninnere ist maßgebend für die Sorptionsgeschwindigkeit. Die eigentliche adsorbierende Oberfläche aber ist die innere Oberfläche von Mikro- und Ultraporen, die die Wandungen des Makroporensystems durchsetzen, und deren innere Durchmesser *E. Wicke*[5] aus theoretischen Überlegungen zu etwa 10^{-7} cm abschätzt, was sich auch mit früheren Angaben anderer Autoren[6] deckt.

Das System dieser Mikroporen sollte nach seinen linearen Dimensionen gerade noch durch das Elektronenmikroskop gut aufgelöst werden, es müßten daher elektronenmikroskopische Aufnahmen aktiver Kohlen ähnlich wie schon früher die der Rußе[7] eine wertvolle Ergänzung zu den Ergebnissen der Röntgenstruktur- und Adsorptionsuntersuchungen und der mikroskopischen Aufnahmen darstellen. Die Sichtbarmachung der Mikroporenstruktur des Aktivkohlekorns im Übermikroskop ist bisher aber daran gescheitert, daß keine genügend dünnen Präparate erhalten werden konnten, so daß die Kohlekörnchen im Schattenbild des Elektronenmikroskops nur als dichte, schwarze, mehr oder minder kantige Stückchen sichtbar waren, den inneren Aufbau, der die große Oberflächenentwicklung bedingt, aber höchstens am Rand in einigen Fällen ahnen ließen.[8]

Durch feinstes Mahlen von Aktivkohlen in einer schnellaufenden exzentrischen Achatkugelmühle (Kolloidmühle) und Aufschlämmen der gemahlenen Kohlen in Xylol mit dem Objektträgervibrator von *M. v. Ardenne*[9] konnten wir auf Kollodiumfolien elektronenmikroskopische Präparate erhalten, die die Mikroporenstruktur innerhalb der Kohlekörner gut erkennen ließen. Einige besonders charakteristische, aus einer größeren Zahl ausgewählte Aufnahmen zeigen die Abb. 1 – 3. Die Untersuchung wurde mit einem Elektronenmikroskop von *Siemens* durchgeführt.

Untersucht wurden 1. eine gekörnte Gasadsorptionskohle der Deutschen Gasglühlicht und Auergesellschaft: Degea 106[10], 2. wasserdampfaktivierte Pulverkohle zur Reinigung von Flüssigkeiten: Norit-Supra der Noritgesellschaft Amsterdam[10], und 3. eine durch Verkohlen von reinster Saccharose bei 300° hergestellte Zuckerkohle: ZK 300.

Die beiden Handelskohlen wurden mit Flußsäure und Salzsäure gereinigt, so daß die Aschegehalte unter 0,5% lagen, alle Kohlen wurden außerdem durch Glühen im Wasserstoffstrom (Verkoken) bei 1300° durch mehrere Stunden von allen organischen Verunreinigungen gereinigt, so daß sie praktisch aus reinem Kohlenstoff bestanden. Die kleine Differenz auf 100% C, die sich bei der normalen

[5] *E. Wicke*, Z. Elektrochemie **44**, 587 (1938).

[6] Siehe z. B. *A. B. Lamb, R. E. Wilson* und *N. K. Chaney*, Ind. Eng. Chem. **11**, 420 (1919). – Oder *H. H. Lowry* und *G. A. Hulett*, J. Amer. chem. Soc. **42**, 140 (1920).

[7] Siehe z. B. *M. v. Ardenne* und *U. Hofmann*, Z. physik. Chem. (B) **50**, 1 (1941). – *U. Hofmann, A. Ragoss* und *F. Sinkel*, Kolloid-Z. **96**, 231 (1941). – *A. Ragoss, U. Hofmann* und *R. Holst*, Kolloid-Z. **105**, 118 (1943).

[8] *U. Hofmann*, Wiener Chem. Ztg. **46**, 97 (1943).

[9] *M. v. Ardenne*, Kolloid-Z. **93**, 158 (1940).

[10] Diese beiden Kohlen wurden uns von Prof. *U. Hofmann* freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm zu großem Dank verpflichtet sind.

Abb. 1a. Degea 106 (1300°).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 36,900fach.

Abb. 1b. Degea 106 (aktiviert).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 30,600fach.

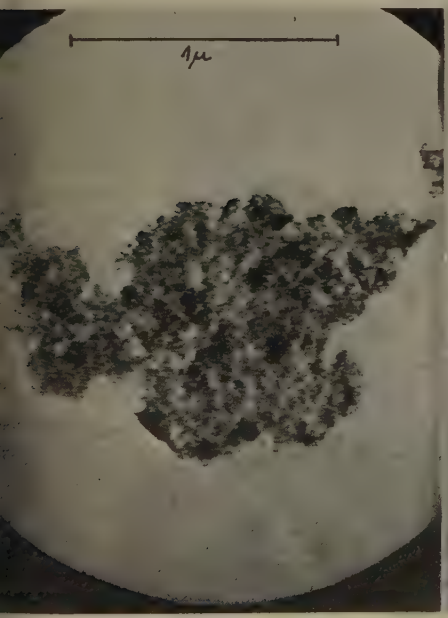


Abb. 2a. Norit-Supra (1300°).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 34,800fach.

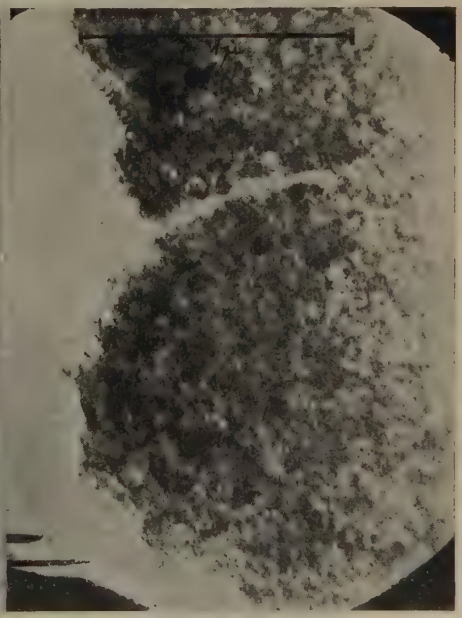


Abb. 2b. Norit-Supra (aktiviert).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 35,500fach.

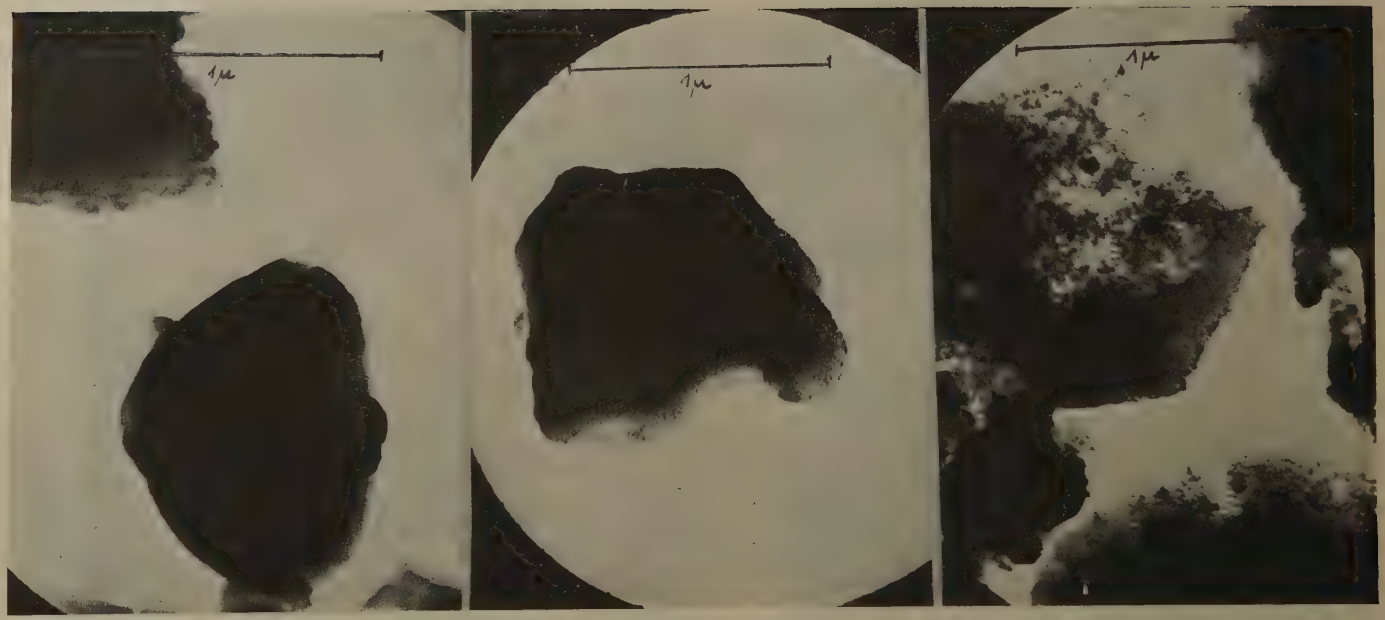


Abb. 3a. Zuckerkohle (300°).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 40,000fach.

Ább. 3b. Zuckerkohle (1300°).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 33,800fach.

Abb. 3c. Zuckerkohle (aktiviert).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 37,500fach.

C-H-Verbrennung immer ergibt, erklärt sich durch das große Adsorptionsvermögen der Kohlen.

Die so gereinigten und verkokten Kohlen wurden außerdem noch durch langsames Abbrennen im CO_2-Strom bei etwa 950°, bei Degea und Norit-Supra auf etwa 50% Abbrand, bei Zuckerkohle nur auf 30% Abbrand, aktiviert.

Nach *E. Berl* und *W. Herbert*[11] wurde das Adsorptionsvermögen der Kohlen gegen Methylenblau durch Schütteln von ca. 0,1 g Kohle mit 0,15 %iger Methylenblaulösung und kolorimetrische Bestimmung des Methylenblaugehaltes ermittelt.

In Tabelle 1 sind der C-Gehalt der untersuchten Kohlen, das Adsorptionsvermögen gegen Methylenblau in mg Methylenblau/g Kohle, das der adsorbierenden Oberfläche in m^2/g entspricht[12], die nach *von Laue* und *Brill* ermittelten Kristallgrößen und die daraus errechneten theoretischen Gesamtoberflächen der Kristalle angeführt.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung (Abb. 1, 2 u. 3c) zeigt deutlich den schwammig porösen Aufbau der Kohlekörner bis in die kleinsten Bereiche, soweit nicht wie bei der außerordentlich harten Degeakohle immer noch zu dicke Teilchen vorhanden sind, bei denen nur in den dünneren Randpartien die Porenstruktur erkannt werden kann. Im allgemeinen durchsetzt das Mikroporensystem weitgehend gleichmäßig das ganze Kohlekorn, die Porenweite läßt sich beim aktivierten Norit zu 40 bis 150 Å bestimmen, während bei der Degeakohle die weitesten im Korn erkennbaren Poren hart an der Grenze des Auflösungsvermögens bei etwa < 30 bis 50 Å Durchmesser liegen. Diese hier direkt vermeßbaren Porendurchmesser geben eine einwandfreie Bestätigung der aus den Adsorptionsmessungen geschätzten Porenweiten.

Gleichzeitig aber zeigt das elektronenmikroskopische Bild den Unterschied zwischen der Gasadsorptionskohle Degea und dem speziell zur Reinigung von Flüssigkeiten bestimmten Norit deutlich auf. Genau wie im mikroskopischen Bild sind trotz der erfolgten feinsten Mahlung auch die kleinsten Körnchen der Degeakohle eckige Splitter, während beim Norit Teilchen mit abgerundeten Kanten überwiegen. Darüber hinaus aber zeigt die Gasadsorptionskohle über das ganze Korn verhältnismäßig einheitliche sehr kleine Porendurchmesser, während im Norit die Weite der Mikroporen im Mittel größer bleibt und außerordentlich stark schwankt.

Diese Beobachtung würde die Annahme zu stützen vermögen, daß der von Gasadsorptionskohlen geforderte sehr steile Anstieg der Adsorptionsisotherme bei niedrigem Partialdruck und darauf folgende fast horizontale Verlauf durch die gleichmäßig äußerst geringe Porenweite bedingt ist. Jedenfalls müßte bei Annahme von Kapillarkondensation die Adsorption bei geringen Partialdrucken zuerst in den engsten Kapillaren stattfinden, während weitere Kapillaren erst bei höheren Partialdrucken wirksam werden sollten. Der Norit, dessen Adsorptionsisotherme im Gegensatz zur Degeakohle entsprechend seinem technischen Verwendungszweck einen langsam verlaufenden Anstieg bis zur Sättigung zeigt, weist im elektronenmikroskopischen Bild uneinheitlichere Verteilung der Porenweiten und im Mittel etwas größere Porendurchmesser auf, was der vorher erwähnten Annahme entsprechen würde.

Der außerordentlich gleichmäßige Aufbau und die sehr feine Porenstruktur der Gasadsorptionskohle dürfte außerdem für die von solchen Kohlen verlangte große Härte und Abriebfestigkeit verantwortlich sein.

[11] *E. Berl* und *W. Herbert*, Z. angew. Chem. **43**, 904 (1930).
[12] *F. Paneth* und *A. Radu*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1221 (1924).

Die Nachaktivierung der Kohlen durch langsames Abbrennen im CO_2-Strom bei etwa 950°, die zu einer wesentlichen Steigerung des Adsorptionsvermögens auch hochwertiger Aktivkohlen führt und durch die geringe Zunahme der Kristalloberflächen infolge Abnahme der Kristallgröße (siehe Tab. 1) nicht erklärt werden kann, führt, wie *Lemcke*

Tabelle 1.

Präparat	% C	mg Methylenblau/g Kohle	Kristallgröße		Ges. Oberfl. errechnet m^2/g
			Durchm.	Höhe	
Degea 106 (1300°)	97,5	410	20	10	2000
Degea 106 aktiviert – 50% Abbr.	–	650	17	8	2440
Norit-Supra (1300°)	97,3	490	26	7	2200
Norit-Supra aktiviert – 50% Abbr.	–	730	24	7	2260
Zuckerkohle (300°)	72,2	39	~8	~8	3500
Zuckerkohle (1300°)	96,2	74	18	9	2220
Zuckerkohle aktiviert – 30% Abbr.	–	350	17	9	2280

und *Hofmann*[2] angenommen haben, zu einer Zerstörung einzelner Kristalle, Auflockerung der Kornstruktur und damit zu einer Erweiterung der Poren, so daß zusätzlich weitere Kristallflächen von dem zu absorbierenden Stoff erreicht werden können. Diese Auflockerung der Körner folgt auch aus der bekannten Verringerung des Schüttgewichtes nach der Aktivierung. Auch die elektronenmikroskopische Untersuchung läßt die Wirkung der Aktivierung erkennen. So zeigt z. B. der Norit nach der Aktivierung eine deutliche Auflockerung des gesamten Korns, die in zahlreichen Aufnahmen erkannt wird, während bei der Degeakohle im Korninnern die Auflockerung nicht feststellbar ist. Bei beiden Kohlen aber sind die Kornränder nach der Aktivierung stark zerklüftet und in vielen Fällen führen tiefe fjordartige Einschnitte vom Rand in das Korninnere, wie z. B. der etwa 3 bis 600 Å weite Einschnitt in das Noritkorn in Abb. 2b.

Besonders schön aber zeigt die elektronenmikroskopische Untersuchung der Zuckerkohle die Wirkung der Aktivierung, die ja hier auch, wie die Adsorptionsmessungen (Tab. 1) zeigen, gegenüber der bei 1300° verkokten Zuckerkohle zu einer Steigerung des Adsorptionsvermögens auf das Fünffache führt. Die bei 300° hergestellte Zuckerkohle weist trotz der äußerst geringen Kristallgröße der in ihr vorhandenen Graphitkeime[13] nur sehr geringes Adsorptionsvermögen auf. Das elektronenmikroskopische Bild solcher Zuckerkohle 300° (Abb. 3a) ist weitgehend

[13] *U. Hofmann* und *F. Sinkel*, Z. anorg. Chem. **245**, 85 (1940).

uneinheitlich, vollkommen dichte Körner wechseln mit Stücken, deren Randpartien etwas aufgelockert erscheinen, und daneben treten in vielen Fällen rußähnliche kugelförmige Teilchen auf. Die bei 1300° verkokte Zuckerkohle zeigt wesentlich einheitlicheren Charakter (Abb. 3b), die rußartigen Abscheidungen sind verschwunden, es sind nur noch mehr oder weniger kantige Stückchen wechselnder Größe vorhanden, deren Kornränder deutlich poröse Struktur aufweisen. In keinem Fall aber konnten wir bei der bei 1300° verkokten Zuckerkohle durchgehend poröse Körner sichtbar machen. Dem entspricht, daß auch die Adsorptionsleistung der Zuckerkohle 1300° nur einen geringen Bruchteil der nach der Kristalloberfläche zu erwartenden beträgt.

Während bei der Zuckerkohle 300° die Kohlenstoffoberfläche noch stark durch hochmolekulare organische Verunreinigungen verunreinigt ist[13], bäckt die Kohle nach dem Verkoken zusammen und die Zugänglichkeit der Kristalloberfläche ist auch hier noch äußerst gering. Schon die Aktivierung auf nur 30% Abbrand bewirkt aber die notwendige Auflockerung und Innenzugänglichkeit der Körner, wie die elektronenmikroskopische Untersuchung hier mit besonderer Schönheit zeigt. Damit steigt, obwohl keine wesentliche Veränderung der Kristallgröße stattfindet, gleichzeitig das Adsorptionsvermögen auf das Fünffache und liegt so bereits in der Größenordnung guter Aktivkohlen.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung bestätigt also auf direktem Wege die bisherige Vorstellung über den Vorgang der Aktivierung.

Zusammenfassung.

Nach feinstem Mahlen in der Kolloidmühle und Suspendierung in Xylol mit dem *Ardenne*schen Vibrator konnten von der Gasadsorptionskohle Degea 106, der Pulverkohle Norit-Supra und einer selbsthergestellten Zuckerkohle elektronenmikroskopische Aufnahmen erhalten werden, die erstmalig guten Einblick in die Mikroporenstruktur von Aktivkohlen gestatten.

Das Elektronenmikroskop bestätigt die bisherigen Annahmen, daß die Durchmesser der Mikroporen etwa in der Größenordnung von 10^{-7} cm liegen, und zeigt deutlich den Unterschied in Kornform und Porenstruktur zwischen der Gasadsorptionskohle und der zum Reinigen von Flüssigkeiten bestimmten Pulverkohle auf.

Die Wirkung der Aktivierung von Aktivkohlen durch langsames Abbrennen im CO_2-Strom bei etwa 950° wird durch die elektronenmikroskopische Untersuchung direkt sichtbar. Besonders schön wird die Aktivierung der aus Saccharose hergestellten Zuckerkohle, die vorher bei 1300° verkokt worden war, im Elektronenmikroskop erkannt.

Über die Kinetik der Vulkanisationsreaktion.

Von **A. Springer** (Bad Saarow/Mark).

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. August 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Über die Streitfrage „physikalische oder chemische Natur der Vulkanisation" ist viel diskutiert worden. Diese Frage scheint jetzt nach allem Für und Wider so weit entschieden zu sein, daß man etwa folgendes sagen kann: Während der Vulkanisation des Kautschuks mit Schwefel tritt eine Anlagerung desselben an die Doppelbindungen des Kautschukkohlenwasserstoffes ein, wobei als Nebenreaktion auch noch eine Substitution und Dehydrierung unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff stattfinden kann. Diese chemisch bedingte Anlagerung von Schwefel an die Doppelbindung führt zu einer Vernetzung der fadenförmigen Kautschukmoleküle, die sich makroskopisch in einer Unterdrückung der Plastizität des Kautschuks und in einer Entwicklung seiner elastischen Eigenschaften äußert. Dabei ist zunächst noch nicht zu entscheiden, ob die Vernetzung so zustande kommt, daß Schwefelbrücken von einem Molekül zum andern geschlagen werden, oder ob sich der Schwefel jeweils nur an einem einzigen Molekül festsetzt und dieses dann durch starke Nebenvalenzkräfte, hervorgerufen durch das stark polare S-Atom, mit seinem Nachbarn sozusagen durch „Pseudovernetzung" verbunden wird. Möglicherweise kommen beide Verbindungstypen vor, wenn auch die hohe Temperaturbeständigkeit der Vulkanisate sehr für eine Vernetzung durch Hauptvalenzen, d. h. S-Brücken von Molekül zu Molekül, spricht. Auf der anderen Seite muß man allerdings eine geringere Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen einer S-Brücke von Molekül zu Molekül als für die Anlagerung von S an ein einziges Kautschukmolekül annehmen. Gerade die Frage nach der Art der Reaktion des Schwefels mit dem Kautschukkohlenwasserstoff ist aber für das Verständnis der Vulkanisation eine wesentliche Voraussetzung. Die Lösung dieser Frage dürfte ferner auch der Schlüssel für die mannigfaltigen chemischen, kolloidalen und physikalischen Veränderungen des Systems während der Vulkanisation liefern und vielleicht auch noch die Theorie der Beschleunigerwirkung wesentlich befruchten.

In der Fachliteratur wurden häufig Betrachtungen über den Chemismus der Vulkanisationsreaktion angestellt[1], die jedoch meistens über eine Aufzählung und Diskussion der theoretisch denkbaren Verbindungsmöglichkeiten zwischen Schwefel und Kautschuk nicht hinauskamen. Interesse verdient ein Versuch, aus der Zahl der Verbindungsmöglichkeiten diejenigen herauszustellen, die stereochemisch möglich sind. Hierbei leisteten die *Stuart*schen Atommodelle gute Dienste[2]. Ein klares Bild über die Reaktion Schwefel-Doppelbindung haben jedoch die bisherigen Veröffentlichungen kaum gegeben. Rein chemisch-spekulativ ist hier nicht weiterzukommen, und das physikalisch-chemische Versuchsmaterial ist auch nicht so umfassend, daß daraus schon wesentliche Schlüsse gezogen werden könnten. Die Behandlung ist deshalb so schwierig, weil es sich beim Kautschuk um ein hochpolymeres System handelt, bei dessen Umsetzungen sich den eigentlichen, an sich bestimmt schon sehr komplizierten chemischen Vorgängen kolloid-chemische Erscheinungen (Adsorption, Diffusion usw.) überlagern. Rein chemische Untersuchungsmethoden werden daher hier auch nicht zum Ziele führen, und auch Versuche mit niedrigmolekularen Modellsubstanzen (z. B. Schwefelung ungesättigter Fettsäuren[3]) werden sich nur unvollkommen auf die Kautschukvulkanisation übertragen lassen.

Bei der Aufklärung komplizierter Stufen- und Folgereaktionen haben Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit und deren Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit oft entscheidenden Anteil gehabt[4]. Bei der Anwendung der reaktionskinetischen Arbeitsmethoden auf hochpolymere Systeme sind aus obengenannten Gründen große Schwierigkeiten und wenig Erfolge zu erwarten. Trotzdem lehrt die Praxis, daß auch auf dem Arbeitsgebiet der Hochpolymeren die reaktionskinetische Betrachtungsweise wichtige Hinweise zu geben imstande ist (Polymerisation[5], Zelluloseabbau[6], Kunstkautschukabbau[7]), und so soll auch einmal versucht werden, dem Problem der Kautschukvulkanisation von der reaktionskinetischen Seite her näherzukommen. Während sich frühere Arbeiten[8] mehr theoretisch mit der Vulkanisationskinetik befaßten, soll hier das Experiment als Ausgangspunkt gewählt werden. Es wurde der Versuch gemacht, die zum Teil in recht unzugänglichen Literaturstellen verstreuten experimentellen Unterlagen zu sammeln und zu sichten[9], um damit eine Vorarbeit für weitere zweckdienliche experimentelle

[1] Vgl. *J. R. Brown* und *E. A. Hauser*, Ind. Eng. Chem. **30**, 1291 (1938).
[2] *G. J. van Amerongen* und *R. Houwink*, J. prakt. Chem. **161**, 261 (1943).
[3] *R. Salchow*, Kautschuk **13**, 119 (1937).
[4] *A. Skrabal*, Homogenkinetik, Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941.
[5] Vgl. z. B. *G. V. Schulz* in „Chemie und Technologie der Kunststoffe" von *R. Houwink*, 2. Aufl., Bd. 1, S. 57 ff., Akad. Verlagsges. Leipzig 1942.
[6] *G. V. Schulz* und *H. J. Löhmann*, J. prakt. Chem. **157**, 238 (1941).
[7] *A. Springer*, Kautschuk **16**, 72, (1940).
[8] Vgl. *H. Loewen*, Kautschuk **7**, 227 (1931) und *B. W. Nordlander*, Kautschuk **7**, 228 (1931); **8**, 13 (1932).
[9] Zahlenangaben aus Arbeiten, die an mir nicht erreichbaren Stellen veröffentlicht wurden, habe ich dem Tabellenwerk *T. R. Porritt* und *B. D. Dawson*, Rubber Physical and Chemical Properties, Croydon 1935, entnommen.

Forschungen zu leisten, ohne zunächst auf theoretische Überlegungen einzugehen.

Die Untersuchungen sollen sich vorerst nur auf die chemische Umsetzung zwischen Schwefel und der Doppelbindung erstrecken, während die dabei auftretenden kolloidchemischen Änderungen des Materials sowie etwa gleichzeitig ablaufende Nebenreaktionen späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben sollen. Bisher wurden Vulkanisationsversuche mit dem Ziele einer kinetischen Auswertung noch kaum ausgeführt. Die in der Literatur vorhandenen Zahlen über die Schwefelaufnahme von Kautschuk stammen aus Untersuchungsreihen, die fast ausschließlich anderer Gründe wegen durchgeführt wurden und bei denen die Schwefelbestimmungen nur der Vollständigkeit wegen mitgemacht wurden. An dieser Stelle sei auf weitere Schwierigkeiten hingewiesen, die den reaktionskinetischen Auswertungen von Literaturangaben entgegenstehen. Die Bestimmung von gebundenem Schwefel in Vulkanisaten ist leider keine sehr exakte Methode. Bei einem Vergleich der in Frage kommenden Verfahren zur Bestimmung des gebundenen Schwefels kommt man infolge der doch sehr erheblichen Fehlerquellen zu ziemlichen Streuwerten[10]. Das vorhandene Zahlenmaterial ist daher auch nicht zu einer systematischen Durchforschung der Vulkanisationskinetik zu gebrauchen, sondern ergibt nach der Auswertung lediglich einige Hinweise, die als Ausgangsbasis für neue und auf den Zweck einer kinetischen Analyse ausgerichtete Versuche anzusehen sind.

Verlauf der Reaktion Schwefel-Kautschuk ohne weitere Zusätze.

Im Falle reiner Schwefel-Kautschuk-Mischungen entspricht der Reaktionsverlauf übereinstimmend bis zu sehr hohen Umsätzen genau der nullten Ordnung, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt während der ganzen Reaktion konstant und der Umsatz nimmt proportional der Vulkanisationszeit zu[11] (Abb. 1).

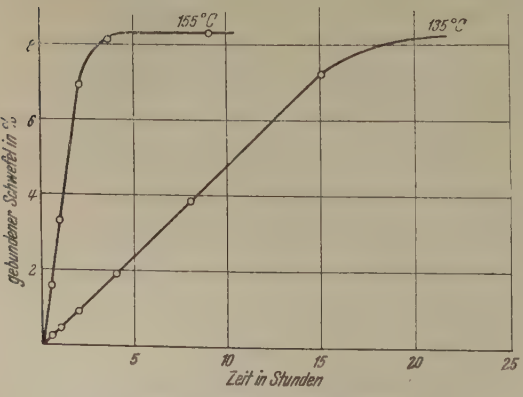


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Schwefelaufnahme für die Mischung:
Kautschuk 100 Gew.-Teile, Schwefel 11,1 Gew.-Teile.
(Nach *Spence* und *Young*.)

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Anfangskonzentration (S_0) ist annähernd linear, jedoch gilt dies nur bis zu einer Schwefelkonzentration

[10] *J. G. Mackay* und *C. H. J. Avons*, Trans. Inst. Rubber Ind. **16**, 117 (1940).

[11] *D. Spence* und *J. Young*, Kolloid-Z. **11**, 28 (1912); **13**, 265 (1913).

von etwa 2,8 – 3,6 Mol/Liter, entsprechend 10 – 14 % Schwefel auf Kautschuk bezogen. Für die Vulkanisation reiner Schwefel-Kautschuk-Mischungen in diesem Konzentrationsbereich kann man deshalb folgende Geschwindigkeitsgleichung anschreiben:

$$-\frac{d\,(S)}{dt} = k \cdot (S_0) \qquad (1)$$

(S) bedeutet die Konzentration des in der Mischung vorhandenen freien Schwefels. Bei höheren Anfangskonzentrationen an Schwefel wird eine lineare Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Schwefelkonzentration nicht mehr beobachtet[12] (Abb. 2). Dies ist zweifellos auf das Inhomogenwerden des Systems zurückzuführen, das beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze für das System Schwefel-Kautschuk eintritt. Bei der Vulkanisationstemperatur von etwa 140° beträgt die Löslichkeit von Schwefel im Kautschuk etwa 15 %[13]. Man kann aus diesem Verhalten folgern, daß nur der gelöste Schwefel vulkanisierend wirkt.

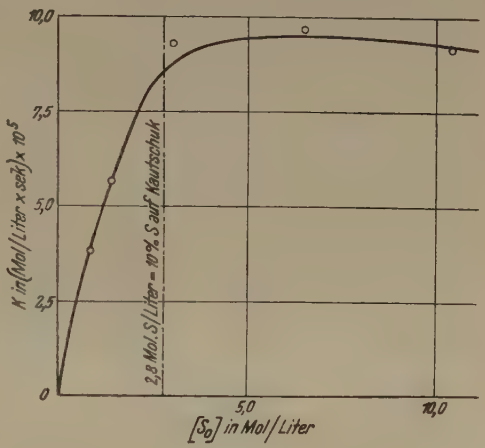


Abb. 2.
Konzentrationsabhängigkeit der Vulkanisationsgeschwindigkeit. (Nach *Skellon*.)

Die nachstehende Tabelle 1 gibt einen Überblick über die aus verschiedenen Meßreihen herausgerechneten Reaktionsordnungen und Konzentrationsabhängigkeiten.

Reaktionsordnung und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion Schwefel-Kautschuk.

Die Gleichung (1) ist nach den vorliegenden Ergebnissen bis zu einem Umsatz von etwa 80 – 90 % gültig. Die Angaben in Tabelle 1 sind daher mit dieser Einschränkung zu verstehen.

Die Geschwindigkeitskonstante *k* wird bei der nullten Ordnung als Steigung der Umsatzkurve (z. B. in Abb. 1), bei höheren Ordnungen als Anfangstangente dieser Kurven berechnet. Die Konzentrationen werden in Mol/Liter umgerechnet und sind in der Tabelle 1 in dieser Form neben der in der Kautschukliteratur üblichen Form der Prozentangabe mitangeführt. Zur weiteren Auswertung bezieht man die Geschwindigkeitskonstante auf die Anfangskonzentration $(S_0) = 1$, so daß *k* die Dimension sec^{-1} erhält.

[12] *H. Skellon*, „Rubber Industry", London 1914, S. 172.
[13] *A. R. Kemp, F. S. Malm, G. G. Winspear* und *R. Stiratelli*, Ind. Eng. Chem. **32**, 1075 (1940).

Tabelle 1. Reaktionsordnung und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion: Schwefel-Kautschuk.

Jahr Bearbeiter	Schwefelkonzentration %	Schwefelkonzentration Mol/Liter	Temperatur °C	Reaktionsverlauf	Konzentrationsabhängigkeit	Zitat
1906 *Weber*	10,0	2,8	120—140	sehr streuende Werte	—	[14]
1912/13 *Spence* und *Young*	11,1	3,0	50—155	0. Ordnung	—	[11]
1914 *Skellon*	3,1—100,0	0,9—20	140	0. Ordnung (bei $[S_0] < 20\,\%$)	K prop. $[S_0]^{0,8}$ (bis $[S_0] \approx 10\%$)	[12]
1917 *van Rossem*	2,6—25,0	0,8—6,5	148	—	K prop. $[S_0]$ (bis $[S_0] \approx 14\%$)	[15]
	8,1 + 11,1	2,2 + 3,0	148	0. Ordnung	—	[15]
1920 *Twiss* und *Brazier*	11,1	3,0	128—168	0. Ordnung	—	[16]
1923 *Webster*	5,3; 11,1	1,4; 3,0	145	0. Ordnung	K prop. $[S_0]$	[17]
1924 *Kelly* und *Ayers*	10,0; 30,0	2,8; 7,7	141	0. Ordnung (bei $[S_0] = 10\,\%$)	—	[18]
1930 *Park*	6,3	1,7	135,5—162	0. Ordnung	—	[19]
1933 *Garvey* und *White*	1,0—10,0	0,3—2,8	142	~ 0. Ordnung	K prop. $[S_0]^{0,8}$	[20]
1938 *Brown* und *Hauser*	8,0	2,1	141	0. Ordnung	—	[1]

[14] *C. O. Weber*, Gummi-Ztg. **16**, 561 (1906). — [15] *A. van Rossem*, „Comm. Netherland Govt. Inst. Advising Rubber Trade" Delft 1917. — [16] *D. F. Twiss* und *S. A. Brazier*, J. Soc. Chem. Ind. **39**, 125 T (1920). — [17] *R. M. Webster*, Res. Assoc. Brit. Rubber Manuf., Res. Paper 12, Croydon 1923. — [18] *W. J. Kelly* und *K. B. Ayers*, Ind. Eng. Chem. **16**, 148 (1924). — [19] *C. R. Park*, Ind. Eng. Chem. **22**, 1004 (1930). — [20] *B. S. Garvey* und *W. D. White*, Ind. Eng. Chem. **95**, 1042 (1933).

Wertet man die vorliegenden Versuchsreihen so aus, so ist nicht zu erwarten, daß die Meßreihen der verschiedenen Bearbeiter, zeitlich z. T. sehr voneinander verschieden, absolut übereinstimmende Geschwindigkeitswerte ergeben. Vulkanisationsversuche sind allgemein schwer reproduzierbar und hier fehlen im besonderen die gleichartigen Versuchsbedingungen, die für übereinstimmende Ergebnisse die Voraussetzung sind[21]. Trotzdem sind die Ergebnisse durchaus miteinander vergleichbar.

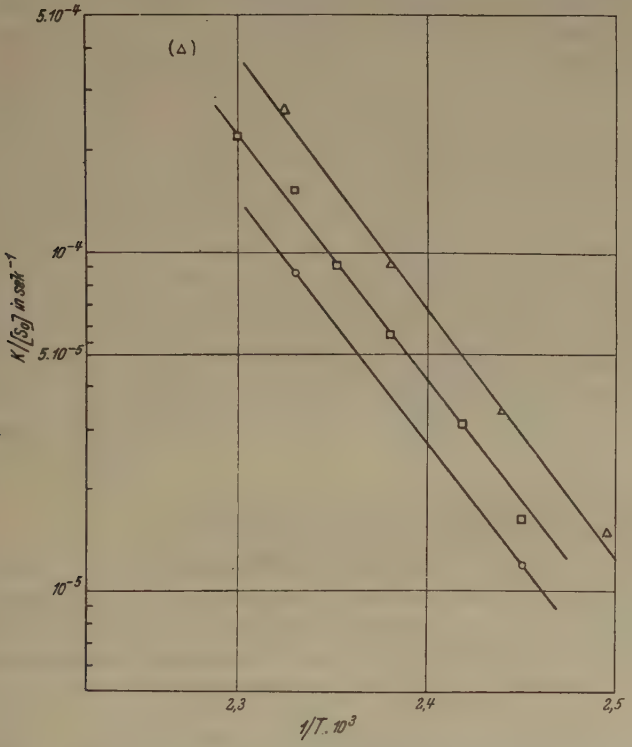


Abb. 3.
Temperaturabhängigkeit der Vulkanisationsgeschwindigkeit.

Bei der Temperaturabhängigkeit ist die Übereinstimmung sogar als sehr gut zu bezeichnen. Offenbar wird der Temperaturkoeffizient durch etwa vorhandene Verunreinigungen im Kautschuk nur sehr wenig beeinflußt.

[21] Der ungleiche Ausfall der Absolutwerte für k ist besonders darauf zurückzuführen, daß bei den einzelnen Versuchen weder der gleiche Behandlungszustand (Mastikationsgrad) noch der gleiche Reinheitsgrad des Kautschuks erreicht wurde. Die im rohen Kautschuk vorhandenen eiweiß- und harzartigen Begleitstoffe sowie der Abbaugrad des Kautschuks beeinflussen die Vulkanisationsgeschwindigkeit in erheblichem Ausmaße.

Die Meßergebnisse folgen recht genau der *Arrhenius*schen Gleichung für Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$k = A \cdot e^{-Q/RT} \tag{2}$$

in der A die Aktionskonstante, Q die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur darstellt. Wird k im halblogarithmischen System gegen $1/T$ aufgetragen, so erhält man Gerade, aus deren Steigung Q und aus deren Abschnitt auf der log k-Achse A berechnet werden kann (Abb. 3). Im einzelnen wurden folgende Werte gefunden (Tab. 2):

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion: Schwefel-Kautschuk.

$$k = A \cdot e^{-Q/RT}$$

Bearbeiter	Temperaturbereich	k bei 140° C	A in sec^{-1}	Q in cal/Mol	Zitat
Spence und *Young*	50 – 75° C	–	$7{,}8 \cdot 10^{10}$	26.900	11
	135 u. 155° C	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	$3{,}3 \cdot 10^{13}$	34.600	
Twiss und *Brazier*	128 – 168° C	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$	$6{,}6 \cdot 10^{13}$	34.500	16
Park	135,5 – 162° C	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	$4{,}0 \cdot 10^{13}$	34.500	19

Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion Schwefel-Kautschuk.

Von den aufgeführten Ergebnissen verdienen die nach *Spence* und *Young*[11] bei höheren Temperaturen Beachtung, weil diese Autoren ihr Ausgangsmaterial einer besonderen Reinigung durch Acetonextraktion unterzogen haben. Unter Zugrundelegung dieser Messungen findet man für

$$k = 3{,}3 \cdot 10^{13} \cdot e^{-34.600/RT}$$

Um einen Vergleich mit anderen Reaktionen zu geben, sei die Bruttogeschwindigkeit der Styrolpolymerisation in flüssiger Phase genannt[22]:

$$k = 2{,}5 \cdot 10^{6} \cdot e^{-21.500/RT}$$

Es fällt auf, daß die Aktivierungsenergie sehr hoch liegt, was sich auch darin äußert, daß der *van't Hoff*sche Temperaturkoeffizient von 2 für 10° Temperaturzuwachs erheblich überschritten wird. Der Temperaturkoeffizient der Vulkanisation beträgt etwa 2,7 – 2,8. Nimmt man als

[22] *A. Springer*, Kautschuk **14**, 159 (1938). – Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß es sich bei der Vulkanisation wie auch bei der Polymerisation um die Bruttogeschwindigkeit handelt, die sich aus den Geschwindigkeiten der Teilreaktionen zusammensetzt. Das Ziel späterer reaktionskinetischer Überlegungen und Versuche muß es sein, das Verhältnis der Teilreaktionen zueinander zu ermitteln.

Kriterium der Vulkanisationsgeschwindigkeit nicht die Schwefelaufnahme, sondern die Zeit bis zum Erreichen des Optimums der Zerreißfestigkeit, so erhält man für die Reaktion dann wieder einen der *van't Hoff*schen Regel entsprechenden Temperaturkoeffizienten[23]. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß sich bei der Ausbildung der physikalischen Eigenschaften der eigentlichen Schwefelaufnahme noch weitere Reaktionen, z. B. Abbauvorgänge, überlagern.

Lediglich die Messungen bei niederen Temperaturen (bei $50-75^0$) von *Spence* und *Young* fallen mit ihren Ergebnissen aus dem Rahmen. Ob dies eine generelle Erscheinung ist oder auf besondere Versuchsbedingungen zurückgeführt werden kann, bleibt noch zu diskutieren. Derartige Versuche müßten wiederholt werden. Die Löslichkeit des Schwefels im Kautschuk, die bei diesen Temperaturen auf $3-4\%$ absinkt[13], dürfte dabei eine sehr wesentliche Rolle spielen. Die genannten Versuche, die mit einer 11,1% Schwefel auf Kautschuk enthaltenden Gummimischung ausgeführt wurden, führen nach dem weiter oben Gesagten wohl zu keinem kinetisch auswertbaren Ergebnis, da es sich zweifellos um ein bei diesen Temperaturen unhomogenes System handelt. In die bei der graphischen Auswertung erhaltenen Werte für Q gehen die Lösungswärme für das System Schwefel-Kautschuk und andere Faktoren mit ein. Eine weitere Frage ist dann noch, ob sich beim Umwandlungspunkt von Schwefel (rhombisch-monoklin), der bei 95^0 liegt, eine Unstetigkeitsstelle im Vulkanisationsverhalten befindet[24]. Trifft dies zu, so wäre damit allerdings ein heterogener Reaktionsablauf zur Diskussion gestellt.

Wirkung von Schwermetalloxyden auf die Reaktion Schwefel-Kautschuk.

Ein Zusatz von Metalloxyden zum System Schwefel-Kautschuk beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei scheinen die Schwermetalloxyde besonders wirksam zu sein. Ein Zusammenhang der bei den Oxyden gefundenen beschleunigenden Wirkung mit dem Atomvolumen wurde auf Grund von Versuchsergebnissen, die allerdings an Mischungen mit organischen Vulkanisationsbeschleunigern gewonnen wurden, vermutet[25]. Interessant ist die Feststellung, daß Metalloxydgemische, die durch Glühen der gemeinsam aus der Lösung abgeschiedenen Nitrate

---

[23] Vgl. Vulkanisationsrechner der I. G. Farbenindustrie A. G., beschrieben in *S. Boström, K. Lange, H. Schmidt* und *P. Stöcklin*, „Kautschuk und verwandte Stoffe", Berlin 1939, S. 520.

[24] Unstetigkeiten im Sinne einer Reaktionsbeschleunigung im Bereich des kristallographischen Umwandlungspunktes sind zu vermuten, da hierbei eine Auflockerung der Bindungskräfte eintritt. Für die Kautschukvulkanisation wurde ein erster experimenteller Nachweis dieses Verhaltens geliefert, der aber durch weitere Versuche gestützt werden müßte (*J. A. Hedvall* und *A. Larsson*, Kautschuk **13**, 188 (1937).

[25] *F. H. Cotton* und *J. Westhead*, Trans. Inst. Rubber Ind. **13**, 230 (1937).

erhalten wurden, aktiver als die Komponenten sind[26]. Möglicherweise liegt hier ein Fall von Mischkatalyse vor.

Die Metalloxyde können, für sich in den Kautschuk eingemischt, nur ein heterogenes System bilden, da sie sich im Kautschuk nicht lösen. Um die Reaktionsfähigkeit der Oxyde zu erhöhen, werden sie durch Fettsäuren oder Harzsäuren in kautschuklösliche Verbindungen überführt. Die Anwesenheit höherer Fettsäuren oder Harzsäuren, die normalerweise im nichtextrahierten Naturkautschuk vorhanden sind, wird sogar als eine Voraussetzung der Beschleunigerwirkung von Metalloxyden angesehen[27]. Setzt man der Mischung von vornherein die entsprechenden im Kautschuk löslichen Metallsalze, z. B. Stearate oder Resinate, zu, so erreicht man die gleiche aktivierende Wirkung wie mit dem Oxyd in Anwesenheit von Fettsäuren und Harzsäuren. Demnach kann man wohl annehmen, daß die Schwermetalloxydbeschleuniger ihre Wirkung in homogener Phase ausüben.

Dagegen dürfte die Wirkung der Mischoxyde, wenn es sich tatsächlich um einen typischen Fall von Mischkatalysatorenwirkung handelt, heterogener Natur sein, da hierbei der besondere Gitteraufbau mit seinen Fehl- und Lockerstellen eine Rolle spielt, der aber nur in der festen Phase erhalten ist. Daß die Anwesenheit von Fettsäuren keine weitere Steigerung der aktivierenden Wirkung der Mischoxyde hervorruft[24], könnte als Beweis ihrer heterogenen Wirksamkeit angesehen werden.

Bei der durch Metalloxyde beschleunigten Vulkanisation wird ein Teil des Schwefels sulfidisch an das Metall gebunden. Der Anteil an Sulfidschwefel hängt von der Schwefel- und Metallkonzentration ab und kann 10% und mehr des vorhandenen Schwefels betragen[28]. Ob die Bildung von Metallsulfiden eine für die Kautschukvulkanisation unwesentliche Nebenreaktion ist oder sich in den Mechanismus der Vulkanisationsvorgänge einschaltet, kann noch nicht entschieden werden. Wahrscheinlich ist die Sulfidbildung auf den durch Dehydrierungsvorgänge am Kautschuk oder seinen Begleitstoffen entstehenden Schwefelwasserstoff zurückzuführen[29].

Leider existieren nur wenige Messungen, denen man etwas über die Geschwindigkeit der durch Metalloxyde beschleunigten Vulkanisation entnehmen könnte. Die Reaktionsordnung scheint auch hier die nullte zu sein, wie aus einem Versuch hervorgeht[1], der sich im übrigen nur auf den Anfangsteil der Reaktion beschränkt. Andere Messungen ergeben darüber kein klares Bild[28]. Ebenso können Angaben über die Konzentrationsabhängigkeit nicht gemacht werden. Zur Unterrichtung über die aktivierend wirkenden Mengen an Metalloxyden in Kautschukmischungen (ohne organische Beschleuniger) diene die folgende Tabelle 3.

---

[26] *St. Reiner*, Kautschuk **10**, 187 (1934).
[27] *C. W. Bedford* und *H. A. Winkelmann*, Ind. Eng. Chem. **16**, 32 (1924).
[28] *S. A. Brazier* und *L. R. Ridgeway*, Trans. Inst. Rubber Ind. **4**, 301 (1928),
[29] Schwefelwasserstoff wirkt verzögernd auf die Vulkanisation ein; *E. W. Booth* und *D. J. Beaver*, Ind. Eng. Chem. **32**, 1006 (1940). Durch Umwandlung in das Sulfid wird diese Verzögerung ausgeschaltet.

Tabelle 3. Wirkung von Metalloxyden auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit.

Oxyd	Mol/Liter		Wirkung auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit	Zitat
	Oxyd	Schwefel		
Zn O	0,55	2,2	+ 30 %	1
Zn O	1,6	1,3	+ 15 %	28
Zn O	4,4	1,2	− 50 %	28
Cd O	1,0	1,3	+ 50 %	28
Pb O	0,04	3,1	+ 40 %	30
Mg O	0,19	3,1	+ 190 %	30

Wirkung von Metalloxyden auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit.

Es scheint so zu sein, daß im Bereiche kleiner Konzentrationen die beschleunigende Wirkung mit steigendem Zusatze zunächst auch ansteigt[30], um bei höheren Dosierungen an Metalloxyd wieder abzufallen und bei großen Konzentrationen in eine Verzögerung überzugehen[26]. Es ist anzunehmen, daß größere Anteile Metalloxyd nicht mehr homogen vom Kautschuk aufgenommen werden, selbst wenn die stöchiometrischen Mengen an Fettsäuren zur Verfügung stehen würden. Eine vermutlich auftretende Vulkanisationsverzögerung bei ganz hohen Dosierungen mag u. U. auch auf die dann überhandnehmende Nebenreaktion der Sulfidbildung zurückzuführen sein.

Auch über die Temperaturkoeffizienten der durch Schwermetalloxyde katalysierten Vulkanisationsreaktion kann man aus den vorhandenen Ergebnissen kein klares Bild gewinnen.

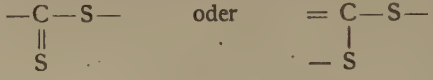
Im allgemeinen – dies zeigt auch die Tabelle 3 – ist das vorhandene Zahlenmaterial sehr lückenhaft und keineswegs geeignet, irgend welche Folgerungen zu ziehen. Hier muß zur Klärung der Verhältnisse noch eine umfassende Versuchsarbeit geleistet werden.

Mischungen mit Metalloxyden als Alleinbeschleuniger werden heute technisch kaum mehr hergestellt. Dagegen wird vor allem Zinkweiß in einer Dosierung von etwa 0,5 Mol/Liter als Aktivator organischer Beschleuniger den Gummimischungen zugesetzt.

[30] *H. P. Stevens,* J. Soc. Chem. Ind. **37**, 156 T. (1918).

Der Einfluß der organischen Beschleuniger.

Seit der Entdeckung der beschleunigenden Wirkung von Anilin im Jahre 1906 sind sehr viele organische Stoffe bekannt geworden, die die Vulkanisation zu beschleunigen vermögen. Die Suche nach technisch brauchbaren Stoffen mit immer spezifischeren Beschleunigereigenschaften findet ihren Niederschlag in der Patentliteratur[31]. Chemisch gesehen gehören die Vulkanisationsbeschleuniger den verschiedensten Klassen der organischen Verbindungen an. Neben reinen Aminen und anderen Verbindungen zeigen besonders solche Stoffe Beschleunigereigenschaften, die folgende Gruppen enthalten:



Daß derart verschiedene Stoffe, wie etwa

Anilin und Na-äthylxanthogenat

die Vulkanisation beschleunigen, läßt schon vermuten, daß man den Vulkanisationsvorgang auf verschiedenen chemischen Wegen beeinflussen kann und der Mechanismus der Beschleunigerwirkung durchaus nicht in allen Fällen gleich sein wird. Der Eingriff des organischen Beschleunigers kann in jede der einzelnen Teilreaktionen des Vulkanisationsvorganges erfolgen.

Soviel an der Entwicklung geeigneter technischer Vulkanisationsbeschleuniger, die z. T. sehr komplizierte organische Verbindungen darstellen, gearbeitet wurde, sowenig ist an systematischen Versuchen über die Beeinflussung der Schwefelaufnahme durch Art und Menge der Beschleuniger und deren Aktivatoren in der Literatur bekanntgeworden. Auch hier ist noch sehr viel systematische Arbeit zu leisten, wenn man das Ziel, Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Vulkanisation und der Vulkanisationsbeschleunigung auf reaktionskinetischem Wege, erreichen will.

Die meisten organischen Beschleuniger benötigen Metalloxyde und Fettsäuren (Stearinsäure) als Aktivatoren, um optimale physikalische Werte zu erreichen. Mit dem System Kautschuk-Schwefel-Beschleuniger ohne weitere Zusätze haben sich daher auch nur wenige Bearbeiter befaßt. Versuche mit Aldehydammoniak[16] lassen einen Reaktionsverlauf nach der nullten Ordnung erkennen. Durch Zusatz von 1% Beschleuniger zur Mischung steigt in diesem Falle die Vulkanisationsgeschwindigkeit etwa auf den 10fachen Wert. Einem anderen Versuch mit p-Phenylendiamin[32],

[31] Siehe Patentübersicht *C. Philipp*, Gummi-Ztg. **52**, 567 ff (1938).
[32] *H. J. Gründel*, Gummi-Ztg. **47**, 359 (1933).

der jedoch sehr streuende Ergebnisse lieferte, ist ein Verlauf annähernd nach der ersten Ordnung zu entnehmen. Letzterer Versuch fällt insofern aus dem Rahmen, als er sowohl für die unbeschleunigte, als auch für die beschleunigte Mischung einen außerordentlich niedrigen Temperaturkoeffizienten ergab.

In den meisten Fällen wurden die Untersuchungen an Mischungen durchgeführt, die neben den reinen Vulkanisationsmitteln noch Zinkoxyd und meist auch noch Stearinsäure als Aktivatoren des Beschleunigers enthalten. Das Material ist hier wohl etwas umfangreicher, doch reicht es bei der Fülle an Erscheinungsformen nicht dazu aus, sich ein klares Bild der Verhältnisse zu machen. Die vorhandenen Ergebnisse können bestenfalls neuen Versuchsreihen die Richtung weisen.

Die Reaktionsordnung solcher Systeme ist je nach den verwendeten Beschleunigertypen durchaus verschieden (Abb. 4)[33]. Unter Vernachlässigung der dem Versuchsmaterial anhaftenden Streuungen schälen sich hinsichtlich der Reaktionsordnung verschiedene Gruppen von Beschleunigern heraus, je nachdem, ob diese einen Vulkanisationsverlauf nach der nullten oder nach der ersten Ordnung veranlassen (Tab. 4). Besondere Abweichungen davon zeigen vor allem Thiuram-

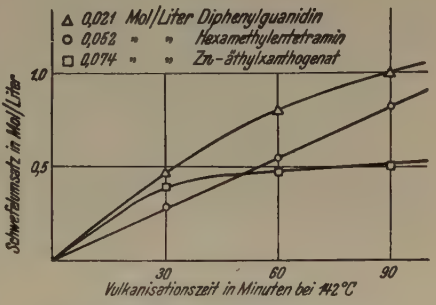


Abb. 4. Schwefelumsatz in Gegenwart verschiedener Vulkanisationsbeschleuniger. (Nach *Hardman* und *White*.)

Tabelle 4. Vulkanisationsverlauf in Anwesenheit organischer Beschleuniger.

Verlauf →	0. Ordnung	1. Ordnung
ohne Zn 0	Aldehydammoniak [16]	p-Phenylendiamin [32] Dithiocarbamate [34]
mit Zn 0	Hexamethylentetramin [33] Triphenylguanidin [33]	Diphenylguanidin [33, 35, 38] Äthylidenanilin [33] Äthylidentoluidin [37] Heptaldehydanilin [1] Mercaptobenzothiazol [1] Thiurammonosulfid [33] Dithiocarbamate [1, 33, 36]

[33] *A. F. Hardman* und *F. C. White*, Ind. Eng. Chem. **19**, 1037 (1927).
[34] *D. F. Twiss, S. A. Brazier* und *F. Thomas*, J. Soc. Chem. Ind. **41**, 81 T. (1922).
[35] *J. T. Blake*, Ind. Eng. Chem. **22**, 737, 744 (1930).
[36] *P. Schidrowitz* und *P. L. Bean*, Soc. Chem. Ind. **41**, 324 T. (1922).
[37] *E. D. Bridgewater*, Rubber Age (N. Y.) **24**, 439 (1929).
[38] *E. A. Hauser* und *J. R. Brown*, Ind. Eng. Chem. **31**, 1225 (1939).

disulfid[1] und Zink-äthylxanthogenat[33] (vgl. Abb. 4). Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang mit der Tatsache, daß je nach der verwendeten Beschleunigertype auf jede abgesättigte Doppelbindung entweder ein oder zwei Schwefelatome kommen[1, 38].

Die Wirkung der Beschleuniger bei der Vulkanisation ist offenbar katalytischer Natur. Das geht schon daraus hervor, daß bereits verhältnismäßig geringe Beschleunigermengen genügen, um die Absättigung von 1 – 4% der Kautschukdoppelbindungen zu veranlassen. Im allgemeinen werden den technischen Kautschukmischungen Schwefel und Beschleuniger im molaren Verhältnis von etwa 1 : 0,05 Mol/Liter zugesetzt. Während der Vulkanisation geht – wahrscheinlich in einer Nebenreaktion – ein Teil des Beschleunigers verloren[39]. Untersuchungen an Diphenylguanidin enthaltenden Mischungen ergaben einen Beschleunigerverlust, der von der Schwefeldosierung ziemlich unabhängig ist und bis etwa 50% der ursprünglichen Menge betragen kann. Die Anwesenheit von Ruß und Zinkweiß steigert den Beschleunigerverlust noch weiter. Daß sich die Beschleuniger nach der Vulkanisation dem analytischen Nachweis entziehen, konnte neuerdings in verschiedenen Fällen durch das Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Acetonextrakten der Vulkanisate nachgewiesen werden[40]. Es ist durchaus möglich, daß die Form der Vulkanisationskurven der Abb. 4 mitbedingt ist durch das während des Vulkanisationsvorganges eintretende Verschwinden bzw. Unwirksamwerden des Beschleunigers.

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion lassen sich mit der üblichen Vorsicht im Hinblick auf die Unsicherheit des experimentellen Materials einige wenige Angaben machen. Im Falle des Hexamethylentetramins[41] dürfte eine lineare Abhängigkeit der Vulkanisationsgeschwindigkeit von der Beschleunigerkonzentration anzunehmen sein. Wahrscheinlich trifft diese lineare Beziehung auch beim Mercaptobenzothiazol zu[42]. Eine solche lineare Beziehung zwischen Vulkanisationsgeschwindigkeit und Beschleunigerkonzentration ist sicher nicht die einzige theoretisch denkbare Möglichkeit. So wird auf Grund mechanischer Messungen ein Zusammenhang zwischen Vulkanisationsgeschwindigkeit (dargestellt durch die Vulkanisationszeit bis zum Optimum der physikalischen Eigenschaften) und Beschleunigermenge gemäß $k \cdot (B_o)^n$ angenommen[43]. (B_o) ist dabei die Anfangskonzentration an Beschleuniger, n ist eine Konstante kleiner als eins. Diese einfache Beziehung kann aber – wenigstens in dieser Form – nicht den Tatsachen entsprechen, da bei $(B_o) = 0$, also im Falle der unbeschleunigten Mischung die Geschwindigkeit nicht Null wird, sondern einen endlichen Wert, nämlich die Geschwindigkeit der unbeschleunigten Mischung behält.

---

[39] *L. von Wistinghausen*, Kautschuk **5**, 57, 75 (1929).
[40] *Ch. Dufraisse* und *J. Houpillart*, Rev. gén. Caoutchouc **19**, 207 (1942).
[41] Auswertung von Ergebnissen der Arbeit von *H. A. Depew*, Ind. Eng. Chem. **15**, 512 (1923).
[42] Eigene unveröffentlichte Versuche.
[43] *J. Behre*, Kautschuk **9**, 119 (1933).

In Anwesenheit konstanter Mengen an Hexamethylentetramin steigt die Vulkanisationsgeschwindigkeit proportional der Schwefelkonzentration an[41]. Demgegenüber scheint die Vulkanisationsgeschwindigkeit im Falle von Äthylidentoluidin[37] oder Dithiocarbamaten[36] nicht proportional der Schwefelkonzentration, sondern proportional einer Potenz derselben zuzunehmen.

In einer Reihe von Fällen, wie z. B. beim Hexamethylentetramin, kann man nun die Vulkanisationsgeschwindigkeit in folgender einfachen Weise darstellen (Abb. 5):

$$-\frac{d\,(S)}{dt} = (S_0) \cdot \left[k_1 + k_2 \cdot (B_0)\right] \qquad (3)$$

k_2 wäre in diesem Falle ein Maß für die Wirksamkeit der Beschleuniger. Für $(B_0) = 0$ geht Gleichung (3) in Gleichung (1) über.

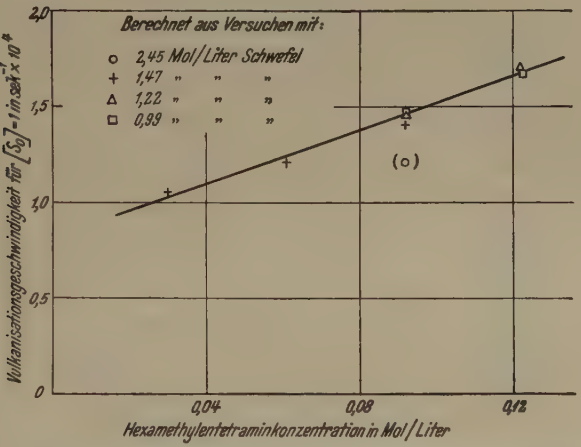


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion Kautschuk-Schwefel in Anwesenheit des Beschleunigers Hexamethylentetramin.

Eine Versuchsreihe mit verschiedenen Beschleunigern, bei der allerdings nicht die Schwefelaufnahme gemessen wurde, sondern die Vulkanisationszeiten bis zum Erreichen gleicher Spannungsbezugswerte verglichen wurden, zeigte, daß man für die verschiedenen Beschleunigergruppen den gleichen Temperaturkoeffizienten der Vulkanisation, und zwar der *van't Hoff*schen Regel entsprechend, annehmen muß[44]. Eine Ausnahme bilden dabei die Aldehyd-Anilin-Kondensationsprodukte, deren Temperaturkoeffizient bei 2,3 – 2,5 liegt, während die übrigen Beschleuniger einen Temperaturkoeffizienten von etwa 2,0, physikalisch bestimmt, aufweisen. Ermittelt man den Temperaturkoeffizienten aus der Schwefelaufnahme, so werden fast durchwegs höhere Werte gefunden, die aber nur zum Teil mit dem Temperaturkoeffizienten der unbeschleunigten Reaktion über-

[44] *K. W. Eliel*, Trans. Inst. Rubber Ind. **12**, 161 (1936).

einstimmen. Der TK. der unbeschleunigten Reaktion liegt etwa bei 2,7 – 2,8; der T. K. der beschleunigten Vulkanisation dagegen zwischen 2,0 und 2,7 – aus der Schwefelaufnahme ermittelt. Der große Unterschied zwischen physikalisch und chemisch ermittelten Temperaturkoeffizienten liegt darin, daß – wie schon erwähnt – bei der physikalischen Methode (Vulkanisationszeit bis zum Optimum oder bis zu gleichen Spannungswerten) neben der eigentlichen Vulkanisation im Sinne einer Reaktion Schwefel-Kautschuk noch Nebenreaktionen, wie Abbauvorgänge oder Polymerisationen, mitgemessen werden. Diese Nebenreaktionen besitzen ihrerseits abweichende Temperaturkoeffizienten, die sich dem Temperaturkoeffizienten der Vulkanisation überlagern.

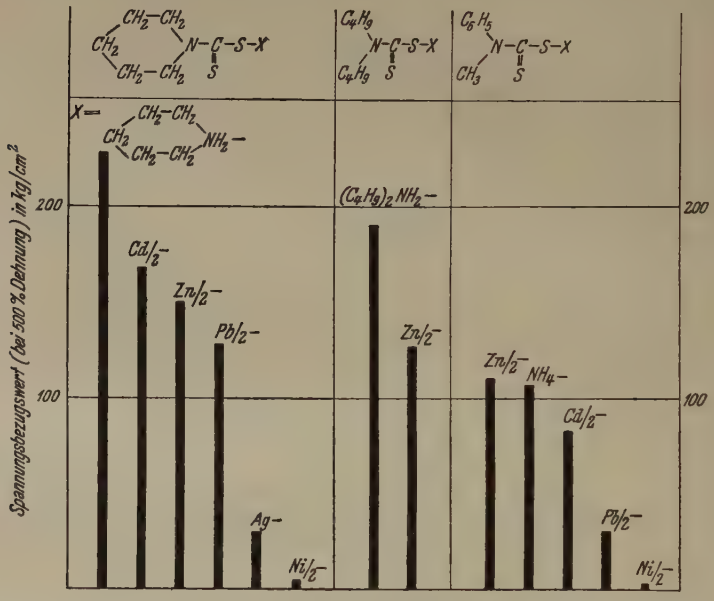


Abb. 6. Aktivität verschiedener Dithiocarbamat-Beschleuniger (geordnet nach den Spannungsbezugswerten, die äquivalente Beschleunigermengen bei gleicher Vulkanisation erzeugen. (Nach *Whitby* und *Simmons*.)

Errechnet man nach der *Arrhenius*schen Gleichung (2) aus den chemisch aus der Schwefelaufnahme bestimmten TK.-Werten die entsprechenden Aktivierungsenergien, so findet man Beträge von 22,000 bis 34,000 cal/Mol gegenüber 34,600 cal/Mol für die unbeschleunigte Vulkanisation. Sofern Gleichung (3) oder eine dieser ähnliche Funktion Gültigkeit hat, so müssen sich für diese Fälle Abweichungen von der *Arrhenius*schen Gleichung ergeben. Eine Gültigkeit der *Arrhenius*schen ist nur dort annähernd zu erwarten, wo $k_2 \gg k_1$ ist.

Die Wirksamkeit der einzelnen Beschleunigertypen ist außerordentlich unterschiedlich. Selbst bei Beschleunigern einer Gruppe, bei denen man

eine Wirksamkeit nach dem gleichen Mechanismus erwarten kann, wie z. B. bei den Dithiocarbamaten, zeigen sich immer noch große Unterschiede in der beschleunigenden Wirkung, so daß man von einer spezifischen Aktivierung oder Desaktivierung durch Substituenten im Katalysatormolekül sprechen muß[45]. Versuche über die Beeinflussung der Beschleunigereigenschaften durch Abwandlung der Konfiguration werden bei der Entwicklung neuer technischer Beschleuniger laufend durchgeführt, doch sind bisher in der Literatur nur wenige Ergebnisse festgehalten worden. Am Beispiel der Dithiocarbamate kann die Aktivität einiger Abwandlungen nach dem in einer bestimmten Vulkanisationszeit erreichten Spannungsbezugswert in eine Reihe geordnet werden (Abb. 6)[46].

Vulkanisation in Lösung.

Besonders wichtig erscheint die Untersuchung der Vulkanisationskinetik in flüssiger Phase. In verdünnten Systemen werden sich Nebenreaktionen und die Viskosität nicht mehr so auswirken wie in dem sehr hochviskosen Kautschuk, dem eine Viskosität von der Größenordnung von 10^6 Poise zukommt. Verschiedene Ansätze zu solchen sehr lohnenden Vulkanisationsversuchen in Lösung liegen aus neuerer Zeit vor[47]. Leider gibt es auch hier nur wenige Untersuchungen, die über die eigentliche Reaktion Schwefel-Kautschuk Auskunft geben könnten, da meist nicht die Schwefelaufnahme, sondern mechanische Daten (z. B. die Gelierungszeit von Lösungen) als Kriterium für die während der Vulkanisation vor sich gehenden Veränderungen herangezogen wurden.

Ältere Messungen ergeben einen Reaktionsverlauf nach der nullten Ordnung[48, 49]. Die Abhängigkeit von der Schwefelkonzentration entspricht bei sonst konstanten Bedingungen etwa $k \cdot \sqrt{(S_0)}$[48]. Diese Versuche wurden jedoch mit verhältnismäßig hohen Schwefelsätzen, bezogen auf Kautschuk, ausgeführt,

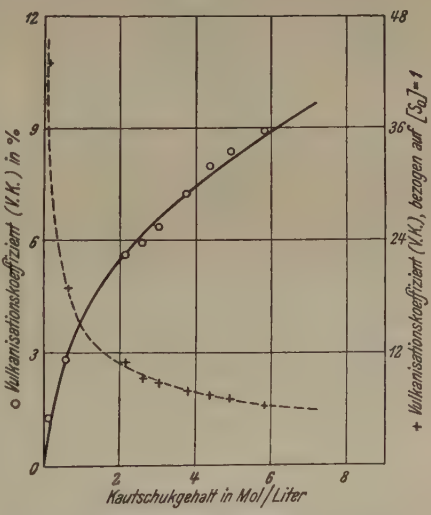


Abb. 7. Vulkanisation in Lösung. Abhängigkeit des Vulkanisationskoeffizienten vom Kautschukgehalt der Lösung. (Nach *Stevens*.)

[45] *W. Langenbeck*, Organische Katalysatoren, Berlin 1935, S. 104.
[46] *G. S. Whitby* und *H. E. Simmons*, Proc. Rubber Techn. Conf. London 1938, S. 316.
[47] *S. D. Gehman* und *J. E. Field*, Ind. Eng. Chem. **32**, 282 (1940).
[48] *A. van Rossem* und *L. R. van Dillen*, Versl. en Medel. Afdeel. Handel 1921, 3. Series, S. 60.
[49] *H. P. Stevens*, J. Soc. Chem. Ind. **40**, 186 T. (1921).

so daß dieser Umstand möglicherweise die Wurzelabhängigkeit verursacht haben mag. Bei steigender Konzentration c der Lösung an fertiger Kautschukmischung steigt die Vulkanisationsgeschwindigkeit mit $\sqrt{c}$ an (Abb. 7). Dies gilt bis zu einem Mischungsgehalt von 50 – 60%, bezogen auf Gesamtlösung. Errechnet man die Vulkanisationsgeschwindigkeiten für $(S_o) = 1$, bezogen auf das Gesamtsystem, so ergibt sich ein merkwürdiger Kurvenverlauf, der zum mindesten im Bereich der kleinen Konzentrationen nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen kann.

Der Temperaturkoeffizient bleibt auch in Lösung sowohl aus beschleunigerfreien als auch aus beschleunigerhaltigen Mischungen (p-Nitrosodimethylanilin) etwa derselbe wie bei reinen Mischungen[48].

Wie theoretisch zu erwarten ist, muß die Art der Lösungsmittel einen großen Einfluß auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit ausüben[49]. Es zeigt sich vor allem bei den aromatischen Lösungsmitteln ein die Reaktion beschleunigender Effekt. Dagegen scheinen die chlorierten aliphatischen Lösungsmittel die Vulkanisation zu verzögern. Es ergibt sich für die Wirksamkeit verschiedener Lösungsmittel folgende Reihenfolge[50]:

Trichloräthylen
Dichloräthylen
Benzol
Petroläther
Chloroform
Monochlorbenzol
Pseudocumol
Xylol
Toluol

↓ schneller vulkanisierend

Zusammenfassung.

Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Zusammenhang zwischen dem an Kautschuk gebundenen Schwefel und der Mischungszusammensetzung sowie der Vulkanisationstemperatur wurden einer reaktionskinetischen Auswertung unterzogen. Beim System Kautschuk-Schwefel gelang es, zu Ansätzen für den Reaktionsablauf und dessen Temperaturabhängigkeit zu gelangen. Dagegen sind die Systeme Kautschuk-Schwefel-Beschleuniger zu wenig ausführlich und systematisch untersucht, um allgemein gültige Aussagen treffen zu können. Beschleunigerhaltige Mischungen vulkanisieren offenbar nach verschiedenen chemischen Mechanismen, so daß zur Beschreibung des Vulkanisationsvorganges auch verschiedene Gleichungen aufgestellt werden müssen. Für einen bestimmten Fall wurde eine einfache Reaktionsgleichung auch für die beschleunigerhaltige Mischung angegeben.

[50] Eine ähnliche Beeinflussung einer Reaktion durch die Lösungsmittel wurde u. a. auch bei der Styrolpolymerisation gefunden (vgl. *A. Springer*, Kautschuk **14**, 214 (1938).

Zur isomorphen Vertretbarkeit von OH, NH_2, CH_3 und Cl: Pentachlorbenzolgruppe*.

Von **Maria Brandstätter.**

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 3. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Vor kurzem wurde über die Mischbarkeit bei 1,2,4-Di-[1] und 1,2,4,6-Trinitrokörpern[2] berichtet. Die Verhältnisse der Mischkristallbildung bei diesen Körpern waren vielfach sehr kompliziert, lückenlose Mischbarkeit der stabilen Modifikationen wurde bei keinem der untersuchten Systeme beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun die Vertretbarkeit von OH, NH_2, CH_3 und Cl in der Pentachlorbenzolgruppe geprüft. Es stellte sich heraus, daß von den möglichen 6 Systemen 5 lückenlose Mischkristallreihen bilden, ein System aber Mischbarkeit mit Mischungslücke besitzt, und zwar das Substanzpaar Pentachloranilin und Hexachlorbenzol. Da sowohl Pentachloranilin wie auch Hexachlorbenzol mit Pentachlorphenol und Pentachlortoluol lückenlose Mischkristallreihen bilden, Pentachlorphenol und Pentachlortoluol ihrerseits auch lückenlos mischbar sind, so muß dasselbe Kristallgitter vorliegen. Die beschränkte Mischbarkeit zwischen der NH_2- und der Cl-Verbindung muß daher auf Überschreitung der Toleranzgrenze innerhalb derselben Kristallart und nicht auf Isodimorphie zurückgeführt werden. Bisher ist in der organischen Chemie ein derartiges Beispiel nicht bekannt geworden. Es handelt sich hier um ein ähnliches Verhalten, wie es in der anorganischen Chemie zwischen Kupfer, Silber und Gold bekannt ist, wobei Kupfer und Gold sowie Silber und Gold lückenlos mischbar sind, Kupfer und Silber dagegen eine Mischungslücke aufweisen.

---

* Diese Arbeit wurde im April 1944 in der Z. f. physik. Chem. eingereicht und konnte dort aus kriegsbedingten Gründen nicht mehr erscheinen.

[1] *M. Brandstätter,* Mh. Chem. **76,** 350; **77,** 1 (1947).

[2] *A. Kofler,* Z. physik. Chem. (A) **188,** 201 (1941). – *A. Kofler* und *M. Brandstätter,* Z. physik. Chem. **192,** 60 (1943). – *A. Kofler* und *M. Brandstätter,* Mh. Chem. **78,** 65 (1948).

Von Pentachlorphenol[3] und Hexachlorbenzol[4] sind die kristallographischen Konstanten bekannt. Ein Vergleich ist allerdings nicht möglich, da von Pentachlorphenol die bei Raumtemperatur stabile Modifikation II gemessen wurde, während an der Mischkristallbildung die aus der Schmelze entstehende Form I beteiligt ist.

Vorerst wurden die Einzelsubstanzen auf mikroskopischem Wege untersucht. Die Durchführung der mikroskopischen Beobachtungen gestaltete sich einigermaßen schwierig, da die Substanzen durch besonders große Flüchtigkeit ausgezeichnet sind. Durch Verwendung eines Deckglaskittes konnten jedoch diese Störungen soweit herabgesetzt werden, daß die Ausführung der Untersuchung möglich war. Bei allen Reinsubstanzen und in den Gemischen war kurz vor dem Schmelzen eine Umlagerung der Kristalle zu beobachten, die einer polymorphen Umwandlung sehr ähnlich erscheint. Daß es sich aber nicht um Polymorphie handelt, war daraus zu ersehen, daß die Umlagerung nicht vollständig vor sich ging. Es konnten bereits umgelagerte und ursprüngliche Kristalle nebeneinander bei derselben Temperatur zum Schmelzen gebracht und im Gleichgewicht kristallisiert werden. Außerdem konnte man ein und denselben Kristall an einem Ende fortschreitend sich vergrößern sehen, während er an einer anderen Stelle selbst umlagert wurde. Diese Umlagerungserscheinungen hängen offenbar mit der großen Flüchtigkeit der Substanzen zusammen.

Bei Pentachlorphenol liegt ein Enantiotropiefall vor, während bei den drei übrigen Substanzen keine instabilen Modifikationen beobachtet werden konnten.

Pentachlorphenol: Schmp. 190°. *Fels*[3] beschreibt zwei Modifikationen, die zueinander im Verhältnis der Enantiotropie stehen. Die aus Benzol kristallisierte Form stellt Modifikation II dar, welche bei Raumtemperatur stabil ist. Beim Erhitzen wandelt sie sich zwischen 65 und 70° in Modifikation I um. Der Schmelzpunkt von Form II konnte nicht bestimmt werden. Die enantiotrope Umwandlung beobachtet man am besten an Nadeln der aus Benzol kristallisierten Substanz, wobei man die beim Erwärmen erfolgende erste Umwandlung nicht zu Ende gehen läßt, so daß die Rückverwandlung besser verfolgt werden kann. Sind nämlich keine Keime für Modifikation II mehr vorhanden, so tritt die Rückverwandlung manchmal erst nach längerer Zeit ein.

Pentachloranilin: Schmp. 232°.

Pentachlortoluol: Schmp. 219°.

Hexachlorbenzol: Schmp. 227°. Nach *K. Schaum* und Mitarbeitern[5] ist die Substanz dimorph. Bei der mikroskopischen Untersuchung konnte eine 2. Modifikation nicht beobachtet werden, hingegen waren die Umlagerungserscheinungen hier besonders gut zu verfolgen.

Die folgenden Substanzpaare bilden eine kontinuierlich ansteigende ununterbrochene *Mischkristallreihe nach Typus I.*

[3] *G. Fels*, Z. Kristallogr. **32**, 369 (1900).
[4] *G. Fels*, Z. Kristallogr. **32**, 367 (1900).
[5] *K. Schaum, K. Schaeling* und *F. Klausing*, Liebigs Ann. Chem. **411**, 161 (1916).

I. Pentachlorphenol : Pentachloranilin. Abb. 1.

Gew. % A:	0	20	40	50	60	80	100
Schmp.:	190	200	209	213	217	225	232

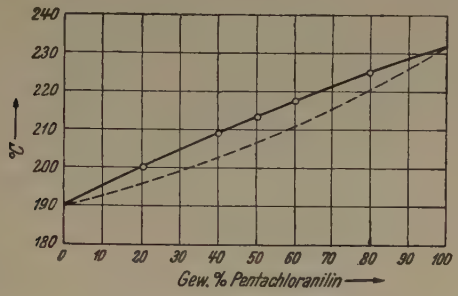


Abb. 1. Pentachlorphenol : Pentachloranilin.

II. Pentachlorphenol : Pentachlortoluol. Abb. 2.

Gew. % T:	0	20	40	50	60	80	100
Schmp.:	190	196	202	205	207	214	219

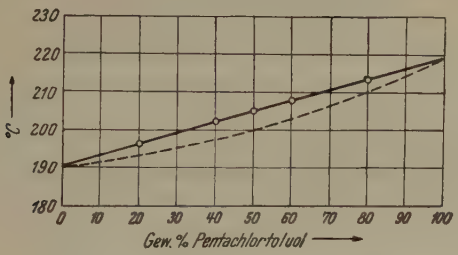


Abb. 2. Pentachlorphenol : Pentachlortoluol.

III. Pentachlorphenol : Hexachlorbenzol. Abb. 3.

Gew. % C:	0	20	40	50	60	80	100
Schmp.:	190	198	205	209	213	220	227

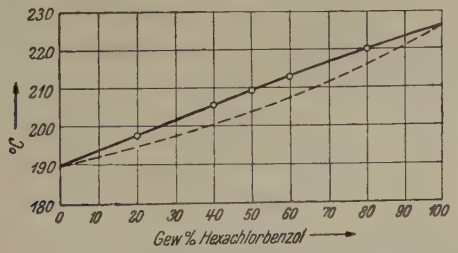


Abb. 3. Pentachlorphenol : Hexachlorbenzol.

IV. Pentachlortoluol : Pentachloranilin. Abb. 4.

Gew. % A:	0	20	40	50	60	80	100
Schmp.:	119	122	124	125	127	129	132

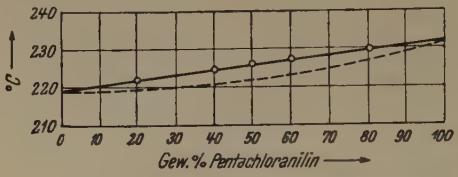


Abb. 4. Pentachlortoluol : Pentachloranilin.

V. Pentachlortoluol : Hexachlorbenzol. Abb. 5.

Gew. % C:	0	20	40	50	60	80	100
Schmp.:	219	222	223,5	224	225	226	227

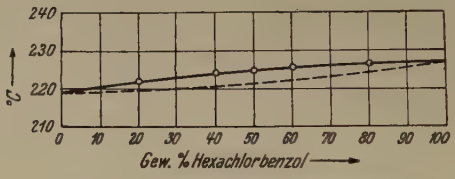


Abb. 5. Pentachlortoluol : Hexachlorbenzol.

Die lückenlose Mischbarkeit der oben beschriebenen Systeme wurde einerseits im Kontaktpräparat[6] festgestellt und anderseits an Kristallisaten aus Mischungen beobachtet. Die *Kontaktpräparate* zeigen alle das isomorphe Weiterwachsen der Kristalle der höher schmelzenden Komponente in der Schmelze der niederen Komponente und bei neuerlichem Erwärmen das Verhalten nach Typus I, d. h. daß innerhalb der Mischzone beim Schmelzvorgang keinerlei Phasenwechsel vor sich geht. Die Kristalle der *Gemische* erstarren vollständig einheitlich.

VI. Hexachlorbenzol : Pentachloranilin. Abb. 6.

Bei diesem System wurde *beschränkte Mischbarkeit* gefunden.

Gew. % A:	0	10	20	30	40	45	50	60	70	80	90	100
Schmp.:	227	226,5	226,2	226	226	226	227	228	229	230	231	232

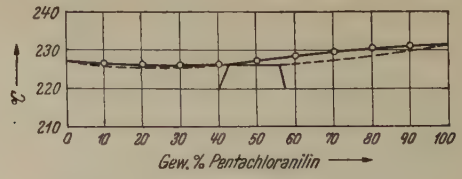


Abb. 6. Hexachlorbenzol : Pentachloranilin.

[6] *A. Kofler*, Z. physik. Chem. (A) **187**, 363 (1941); Z. Elektrochemie **47**, 810 (1941); Naturwiss. **31**, 553 (1943).

Im Kontaktpräparat gelingt es nicht, die Kristallisationsfront von A isomorph durch die Mischzone und in der Schmelze von B weiterwachsen zu lassen, hingegen läßt sich Keiminduktion von B an Kristallen von A beobachten. Statt lückenloser Mischbarkeit liegt hier nur beschränkte Mischbarkeit vor, die einem Typus V mit einem nur wenig unter dem Schmelzpunkt der tieferschmelzenden Komponente liegenden Eutektikum (226°) entspricht. Auf Grund der oben beschriebenen lückenlosen Mischkristallbildung handelt es sich hier um eine Überschreitung der Toleranzgrenze bei an sich gleichen Kristallarten. Der Phasenwechsel innerhalb der Mischzone läßt sich an einem Kontaktpräparat während des Kristallisierens oder Schmelzens eindeutig verfolgen. Gemische im Bereiche der Mischungslücke erstarren nicht einheitlich, sondern lassen zwei hintereinander ablaufende Kristallisationsvorgänge (am besten an 50%igen Mischungen) erkennen.

Experimenteller Teil.

Die Aufnahme der Zustandsdiagramme bei diesen Substanzen war mit Schwierigkeiten verbunden, insofern, als sie alle sehr stark flüchtig sind (der Sublimationsbeginn liegt durchschnittlich bei 60°) und relativ hoch schmelzen. Mit Ausnahme der einfachen Schmelzpunktbestimmung wurden immer Kristallfilme hergestellt, die dann zugekittet wurden. Ich verwendete dazu einen uns vom Werk Ürdingen der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft freundlicherweise zur Verfügung gestellten Kitt, der aus 10% Movital O. X., 60% Sprit und 30% Benzol besteht. Er hält Temperaturen bis zu 230° gut aus und schließt das Präparat doch so gut ab, daß die nötigen Bestimmungen ohne die sehr störende Sublimation durchgeführt werden konnten. Es wird also ein Präparat zuerst durch Auflegen bei einer höheren als der Schmelztemperatur der Substanz bzw. des Gemisches rasch durchgeschmolzen und zur Vermeidung von großem Substanzverlust sofort auf einen kalten Block gelegt. Nun bestreicht man den Rand des Deckglases mit dem Lack und legt das Präparat zum Trocknen einige Minuten auf eine warme Platte von etwa 50–80°. Sodann kann die Bestimmung ausgeführt werden. Für die Herstellung von Kontaktpräparaten ist es hier notwendig, beide Substanzen schon vor dem Schmelzen unter das Deckglas zu bringen. Es wird wieder möglichst rasch durchgeschmolzen, wobei man mit der Pinzette auf das Deckglas drückt, um allzu starker Vermischung durch die heftige Sublimation vorzubeugen. Das Einkitten geschieht genau so wie bei gewöhnlichen Flächenpräparaten. Es kommt manchmal vor, daß bei hoher Temperatur durch Überdruck das Deckgläschen unter heftigen Sublimationserscheinungen etwas abgehoben wird. Man schmilzt dann am besten neuerdings wieder vollständig durch, um eine einheitliche Kristallfläche zu erhalten.

Besonders für die Beobachtung der Kontaktpräparate wurde ein Präparatverschieber verwendet, um das isomorphe Fortwachsen gut verfolgen zu können, wobei außerdem der Apparat nicht abgeschaltet, sondern der Widerstand auf etwa 150° gestellt wurde, so daß die Kristallisation langsam vor sich ging. Dies war besonders für das letzte Beispiel (VI) wichtig, da die Keiminduktion ein isomorphes Fortwachsen vortäuschen könnte.

Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxyhydroxyd.

(Über den Ort der aktiven Eigenschaften am Kohlenstoffkristall.)

Von **G. Ruess,** Universidad de Loja (Ecuador) und
F. Vogt, Universität Innsbruck.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Der thermische Zerfall des Graphitoxyhydroxydes, der bei raschem Erhitzen auf etwa 200 – 300° explosiv erfolgt, ergibt ein außerordentlich voluminöses, äußerlich rußartiges Produkt. Bereits von *V. Kohlschütter*[1] ist dieses Zersetzungsprodukt eingehend beschrieben worden. Spätere Röntgenuntersuchungen von *Lowry* und *Morgan*[2] und von *U. Hofmann*[3] haben die graphitische Natur des Reaktionsproduktes der explosiven Zersetzung von Graphitoxyhydroxyd nachgewiesen. Von *Lowry* und *Morgan*[2], *O. Ruff* und Mitarbeitern[4] und später von *Lamb* und *Ohl*[5] wurde bereits ein beträchtliches Adsorptionsvermögen dieses graphitischen Kohlenstoffs festgestellt.

Die eigenartige Sekundärstruktur, die wir bei der explosiven Zersetzung von Graphitoxyhydroxyd auf dem Objektträger des Elektronenmikroskops unter dem Einfluß der Temperaturerhöhung durch die Elektronenstrahlung[6] beobachteten, hat uns veranlaßt, die Zersetzungsprodukte des Graphitoxyhydroxyds, die wir wegen ihrer äußeren Beschaffenheit als Graphitoxyhydroxydruße (G. O. R.) bezeichnen werden, näher zu untersuchen.

---

[1] *V. Kohlschütter* und *P. Haenni,* Z. anorg. Chem. **105,** 121 (1918).
[2] *H. H. Lowry* und *S. O. Morgan,* J. physic. Chem. **29,** 1105 (1925).
[3] *U. Hofmann,* Ber. dtsch. chem. Ges. **61,** 435 (1928).
[4] *O. Ruff, P. Mautner* und *F. Ebert,* Z. anorg. Chem. **167,** 185 (1927).
[5] *A. B. Lamb* uud *E. N. Ohl,* J. Amer. chem. Soc. **60,** 1287 (1938).
[6] *G. Ruess,* Kolloid. Z. **109,** 149 (1944).

Darstellung der Graphitoxyhydroxydruße.

Die Darstellung der G. O. R. erfolgte aus drei verschiedenen höchstgereinigten Graphitoxyhydroxyden, die durch nasse Oxydation von bayrischem Flockengraphit (Präp. 4), von bayrischem Pudergraphit (Präp. 5 und 8) und von Ceylon-Graphit der Fa. Schering (Präp. 6) dargestellt worden waren[7].

Einige Gramm des Graphitoxyhydroxyds wurden in ein einseitig geschlossenes Glasrohr von etwa 3 cm lichter Weite eingebracht, das am offenen Ende durch ein möglichst weites Rohr mit einem großen Kolben verbunden war. Nach Darüberschieben eines auf etwa 300° vorgeheizten Rohrofens erfolgte in wenigen Sekunden explosive Zersetzung (Verpuffung), wobei die Volumsvergrößerung bis zum 500-fachen des Volumens vor dem Verpuffen betrug.

Ein Teil der Ruße wurde jeweils mehrere Stunden im Hochvakuum einer Quecksilberdampfpumpe bei 300° ausgeheizt, um das von der Darstellung her adsorbierte CO bzw. CO_2 zu entfernen, und mit CO_2-freier, trockener Luft begast. Der andere Teil wurde durch etwa 12 Stunden im Wasserstoffstrom bei etwa 1000° erhitzt *(verkokt)*, da die durch Verpuffen bei niedriger Temperatur erhaltenen Präparate immer noch geringe Mengen Sauerstoff und Wasserstoff wahrscheinlich in Form der verhältnismäßig stabilen sauren Gruppen des Graphitoxyhydroxyds enthalten.

Eine Hälfte der verkokten Ruße wurde weiters durch langsame Oxydation im reinen CO_2-Strom bei 950° bis zu einem Gewichtsverlust von etwa 50% *aktiviert*. Sowohl die verkokten als auch die aktivierten Präparate wurden ebenfalls im Hochvakuum bei 300° entgast und nach dem Erkalten mit trockener, CO_2-freier Luft begast.

Halbmikro-C-Bestimmungen der zu Pastillen gepreßten Ruße zeigen deutlich die Wirkung der Reinigung durch das Verkoken. Wie Tabelle 1 zeigt, steigt der Gehalt an Kohlenstoff bei Präparat 4 und 6 nach dem Verkoken auf über 99% an, so daß sie unter Berücksichtigung des hohen Adsorptionsvermögens sicher als reine Kohlenstoffe anzusprechen sind. Nur bei Präparat 5, das aus feinstkristallinem Graphitoxyhydroxyd (Korngröße des Ausgangsgraphits unter 0,01 mm) hergestellt worden war, beträgt der C-Gehalt auch nach dem Verkoken nur 93,8%, es werden also vermutlich noch geringe Reste von Oberflächenverbindungen festgehalten.

Tabelle 1.

Präparat	C-Gehalt	
	Ausgeheizt	Verkokt
4	81,2	99,1
5	81,7	93,8
6	80,0	99,1

Elektronenmikroskopische Untersuchung.

Die elektronenmikroskopischen Präparate wurden durch Dispergierung der Ruße in Xylol (in einzelnen Fällen in Alkohol oder Wasser) mit dem Objektträgervibrator nach *M. v. Ardenne*[8] und Auftrocknen der Suspensionen auf Kollodiumfolien hergestellt. Außerdem wurde auch die Zersetzung von Graphitoxyhydroxyd, das in wäßriger Suspension auf die Folien aufgebracht worden war, im Elektronenmikroskop beobachtet. Um die Einheitlichkeit der Ruße sicher festzustellen, wurden mindestens 20 verschiedene Präparate von jedem G. O. R. hergestellt und untersucht.

---

[7] *G. Ruess,* Kolloid. Z. **110**, 17 (1945) und Mh. Chem. **76**, 381 (1947).
[8] *M. v. Ardenne,* Kolloid. Z. **93**, 158 (1940).

Das elektronenmikroskopische Bild der G. O. R. ist in allen Fällen weitgehend einheitlich und äußerst charakteristisch. Im Gegensatz zu allen anderen elektronenmikroskopisch untersuchten Rußen, die kugelige, teilweise kettenförmig aneinandergereihte Aggregate aufweisen, zeigen G. O. R. dünne

Abb. 1. Elektronenmikrobild von Graphitoxyhydroxydruß 4, elektronenmikroskopische Vergrößerung 34,500fach.

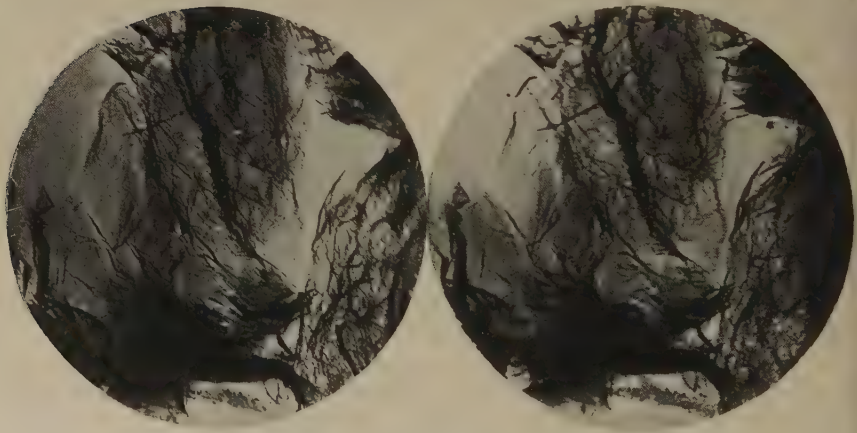


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Stereoaufnahme von Graphitoxyhydroxydruß 6, elektronenmikroskopische Vergrößerung 36,500fach, Achsenkonvergenzwinkel 6°.

flächige Gebilde, die etwa dem Bild von stark zerknitterten und übereinandergeworfenen Papierblättchen gleichen (Abb. 1). Eine besonders schöne Bestätigung dieses Bildes erhielten wir durch elektronenmikroskopische Stereo-Aufnahmen mit einem Achsenkonvergenzwinkel von 6° (Abb. 2).

Die elektronenmikroskopische Untersuchung legt daher die Annahme nahe, daß beim Verpuffen des Graphitoxyhydroxydes die großen Einzelkristalle in dünne, nur mehr wenige Graphitschichtebenen dicke Blättchen auseinandergerissen werden, die durch die explosionsartige Abgabe des zwischen den Schichtebenen gebundenen Sauerstoffs stark zerknittert werden, wobei die Ausdehnung der Schichtebenenpakete parallel zu den Ebenen weitgehend erhalten bleibt. Wegen der starken Zerknitterung und Verwerfung läßt sich die Ausdehnung der Blättchen im Elektronenmikroskop nicht genau bestimmen, doch sind Blättchendurchmesser von einigen 100 – 1000 Å wahrscheinlich, während die äußerst schwache Adsorption der Elektronenstrahlung insbesondere in den Randpartien der Präparate auf die sehr geringe Dicke der Blättchen schließen läßt. Es sollte also hier ein bis in molekulare Dimensionen lamellar aufgeteilter graphitischer Kohlenstoff, dessen Sekundärstruktur sich von der aller übrigen feinkristallinen Kohlenstoffe grundlegend unterscheidet, vorliegen.

Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchung.

Zur Röntgenuntersuchung wurden *Debye-Scherrer*-Aufnahmen der G. O. R mit Ni-gefilterter Cu-Kα-Strahlung in Kameras von 57,3 mm Durchmesser hergestellt. Die Aufnahmen wurden längs des Äquators von Hand mit einem Mikrophotometer von *Schmidt* und *Haensch* photometriert (Spaltbildbreite 0,08 mm, Ablesung alle 0,2 mm). Die Photometerkurven wurden zur Auswertung im Maßstab 1:10 gezeichnet.

Abb. 3. Photometerkurven der *Debye-Scherrer*-Aufnahmen von Graphitoxyhydroxydruß 6:
3a. G. O. Ruß 6 ausgeheizt (300°, Hochvakuum).
3b. G. O. Ruß 6 verkokt (1000°, Wasserstoff).
3c. G. O. Ruß 6 aktiviert (950°, CO_2, 50% Abbrand).

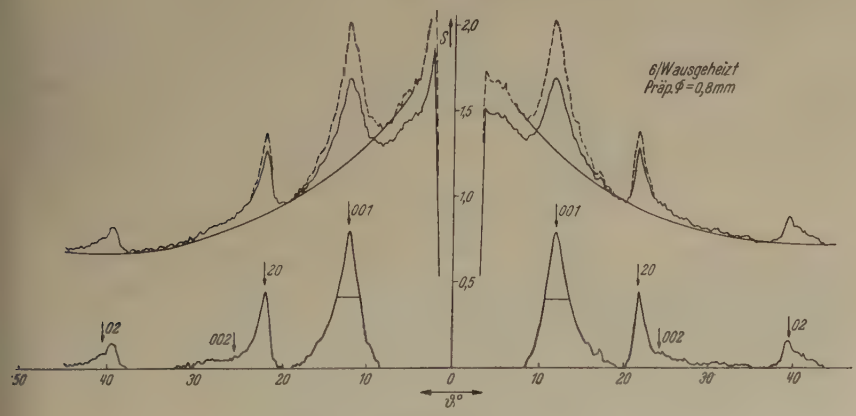


Abb. 3a.

Die *Debye-Scherrer*-Diagramme der G. O. R. zeigen deutlich die auch bei allen anderen feinkristallinen Kohlenstoffen auftretenden Röntgen-

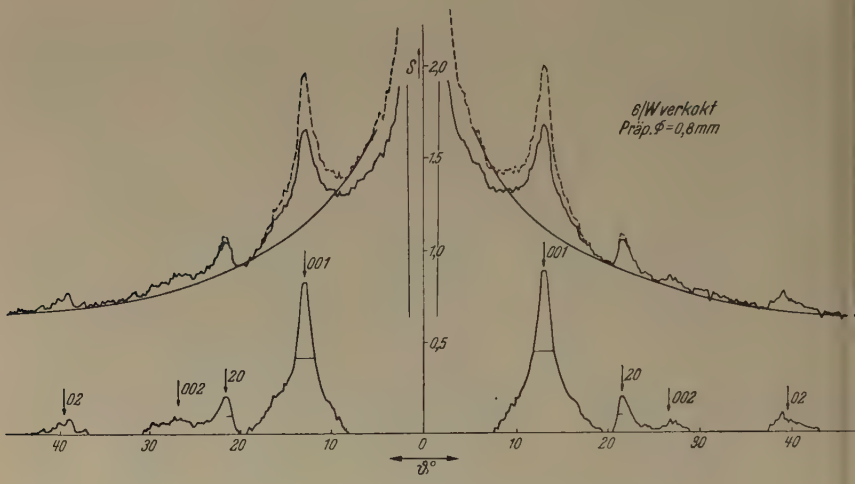


Abb. 3b.

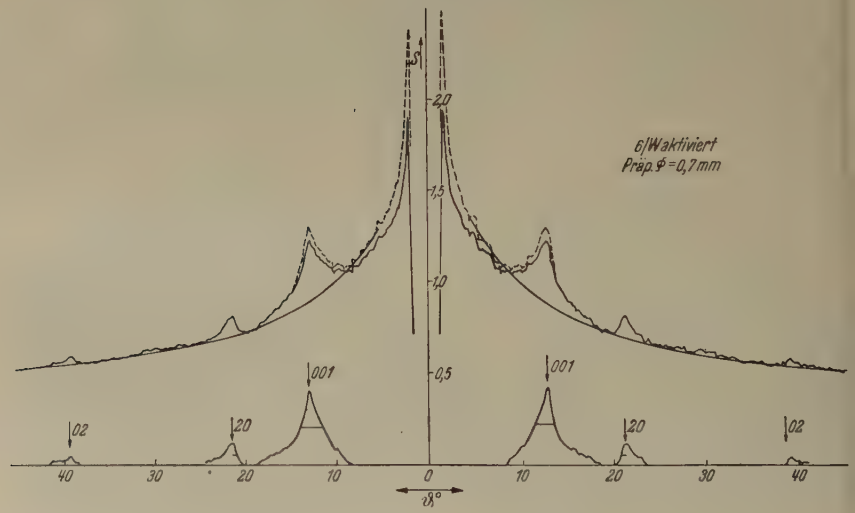


Abb. 3c.

interferenzen des Graphits[9], wenn durch gutes Stopfen der Markröhrchen eine genügende Menge des äußerst fein aufgeteilten Rußes in die Kapillaren eingebracht wird. Zum Unterschied von den übrigen feinkristallinen Kohlenstoffen zeigen aber nur die Schichtebeneninterferenzen (001) und (002) eine deutliche Verbreiterung infolge geringer Kristallgröße, während die beiden auftretenden Prismeninterferenzen (20) und (02) verhältnismäßig scharf erscheinen. Die Auswertung der Photometerkurven (Abb. 3)

[9] Siehe u. a. *U. Hofmann* und *D. Wilm*, Z. Elektrochemie **42**, 504 (1936).

nach den Halbwertsbreiten der Interferenzen und Berechnung der Kristallgrößen nach *v. Laue* und *Brill*[10] bestätigen diese Beobachtung. Die Prismeninterferenzen (20) und (02) der G. O. R. zeigen zwar den für Kreuzgitterinterferenzen charakteristischen flacheren Abfall nach größeren Winkeln[11], doch bleibt der Anstieg von kleinen Winkeln scharf, so daß die Kristallgrößenbestimmung nach der *Laue-Brill*schen Formel in a- und b-Richtung der Graphitkristalle nicht mehr möglich ist und die Basisflächen der Kristalle daher Durchmesser von mindestens 500 Å besitzen müssen. Andererseits aber ergibt die Bestimmung der Höhe der als sechsseitige Prismen angenommenen Graphitkristalle aus der Verbreiterung der (001) Interferenz Werte von etwa 20 A. In Tabelle 2 sind die aus der Röntgenuntersuchung ermittelten Gitterkonstanten für die G. O. R. und die aus den Halbwertsbreiten errechneten Kristallgrößen angeführt.

Die röntgenographische Untersuchung bestätigt also das Vorliegen von stark lamellenförmig ausgebildeten Graphitkristallen, deren Dicke nur mehr wenige Graphitschichtebenen beträgt, und läßt vermuten, daß die im Elektronenmikroskop sichtbaren dünnen zerknitterten Blättchen zumindest zum Teil kristallographisch einheitliche Bereiche darstellen.

Da der bei der Elektronenbeugung wirksame kohärente Kristallbereich bereits durch kleinere Fehlstellen im Kristallgitter unterbrochen wird, über die die Röntgenstrahlung hinausgreift[12], wurden zusätzlich Elektronenbeugungsaufnahmen zur Ermittlung der Teilchengröße ausgewertet. Aus Gründen der Meßgenauigkeit lassen sich bei den mit dem Elektronenmikroskop hergestellten Beugungsaufnahmen kaum größere Kristalldimensionen als etwa 100 bis 150 Å einwandfrei feststellen, andererseits ergibt nach *D. Beischer*[13] die Kristallgrößenbestimmung aus der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen nur bis zu etwa 100 Å gute Werte. Neben der Verbreiterung der (001) Interferenz, die aber wegen zu starker Schwärzung nicht mehr einwandfrei zu vermessen ist, ergibt sich aus der Schärfe der beim G. O. R. auftretenden Prismeninterferenzen einwandfrei, daß die Ausdehnung der Schichtebenen über der durch die Meßgenauigkeit gesetzten Grenze liegen muß (Abb. 4). Danach müssen mindestens über 100 Å im Durchmesser messende Schichtflächen kristallographisch ungestört sein und keine nennenswerten Fehlstellen oder Löcher aufweisen.

Messung des spezifischen Widerstandes.

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes der verkokten und aktivierten G. O. R. unter steigenden Preßdrucken zeigte ein besonders interessantes Verhalten, das gut mit der von uns angenommenen Struktur der Ruße erklärt werden kann und so gleichzeitig den Aufbau der Ruße aus dünnen, stark zerknitterten Lamellen völlig unabhängig bestätigt.

---

[10] *M. v. Laue,* Z. Kristallogr. u. Mineral. **64**, 115 (1926); *R. Brill,* Zusammenfassung Kolloid. Z. **55**, 164 (1931).
[11] *M. v. Laue,* Z. Kristallogr. u. Mineral. **82**, 127 (1932).
[12] *R. Brill, Herbst* und *Rieder,* Z. Elektrochemie **46**, 500 (1940).
[13] *D. Beischer,* Z. Elektrochemie **44**, 375 (1938).

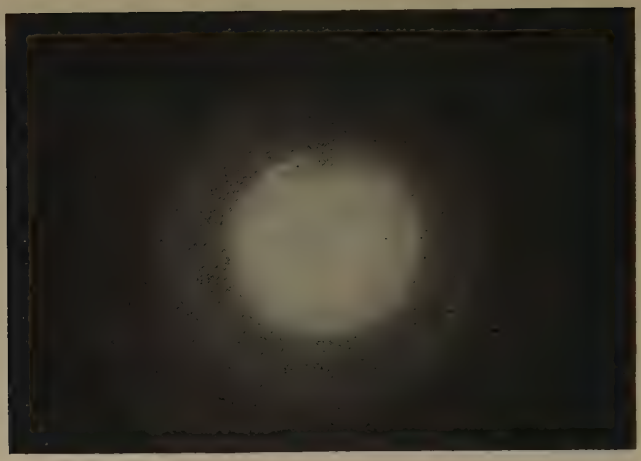


Abb. 4a. Elektronenbeugungsaufnahme von Graphitoxyhydroxydruß 5 verkokt, Beschleunigungsspannung 94,100 V, Abstand: Präparatplatte 578 mm.

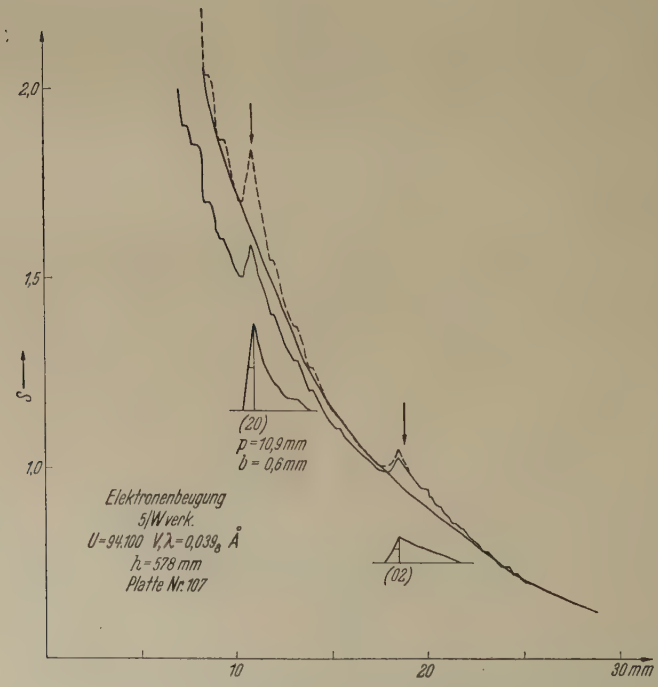


Abb. 4b. Photometerkurve der Elektronenbeugungsaufnahme von Graphitoxyhydroxydruß 5 verkokt.

Die Widerstandsmessung erfolgte in einer zylindrischen Hohlform aus Bakelit, in der die Präparate zwischen zwei polierten Stahlstempeln durch eine Hebelpresse steigenden Drucken ausgesetzt werden konnten. Es wurde so der Widerstand von gepreßten Rußzylindern von etwa 2,5 mm Durchmesser und etwa 5 mm Höhe in *Wheatstone*scher Brückenschaltung gemessen.

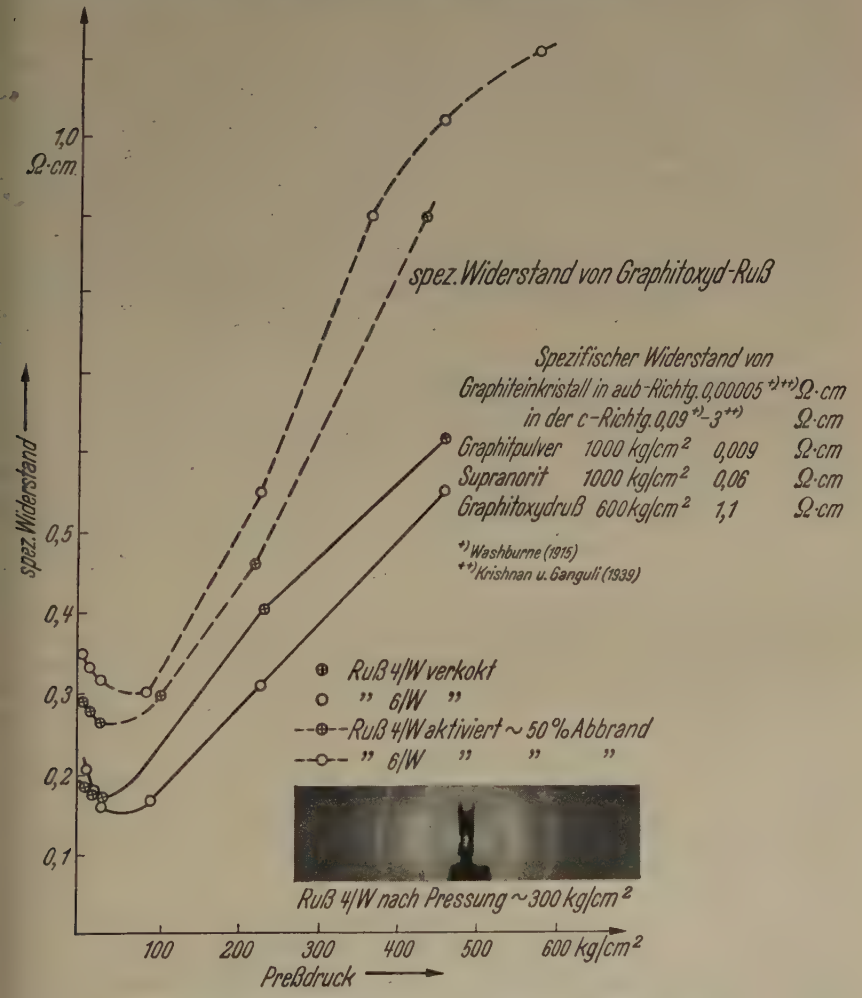


Abb. 5. Spezifischer Widerstand von Graphitoxyhydroxydruß 4 und 6. Röntgenaufnahme eines Preßblättchens von Ruß 4.

Der spezifische Widerstand der G. O. R. nimmt anfänglich mit steigendem Druck bis zu etwa 50 kg/cm² gleichmäßig ab, wie es bei allen Kristallpulvern zu erwarten ist, da durch den Druck eine innigere Berührung der Kristallaggregate und damit eine Verringerung der Übergangswiderstände eintreten muß. Überraschenderweise aber steigt der

Widerstand bei weiterer Steigerung des Druckes wieder außerordentlich stark an (Abb. 5), bis er bei einem Druck von etwa 600 kg/cm² mit etwa 1 Ω · cm weit über dem Wert für alle anderen feinkristallinen Kohlenstoffe liegt. Dieses eigenartige Verhalten vermag unsere Strukturannahme in einfacher und überzeugender Weise zu erklären.

Es ist seit langem angenommen worden, daß die Leitfähigkeit von Graphit parallel zu den Schichten in Richtung der a- und b-Achse, wo sich die Leitungselektronen der metallischen Bindung in den Schichtzwischenräumen bevorzugt bewegen, wesentlich größer ist als senkrecht zu den Graphitschichtebenen in Richtung der kristallographischen c-Achse. Da die Messung der Leitfähigkeit an Einkristallen sich experimentell sehr schwierig gestaltet, schwanken die Angaben über die Größe dieser Anisotropie sehr stark. Während der geringe Widerstand des Graphits in a- und b-Richtung ziemlich einheitlich mit etwa $0{,}5 \times 10^{-4}\,\Omega \cdot \mathrm{cm}$ angegeben wird, werden für den Widerstand in der dazu senkrechten c-Richtung Werte von 9×10^{-2} bis $3\,\Omega \cdot \mathrm{cm}$ angegeben[14].

Bei der Messung des spezifischen Widerstandes von G. O. R. müssen wir annehmen, daß unter steigendem Druck die stark zerknitterten und verbogenen dünnen Graphitlamellen immer mehr und mehr flach gepreßt werden und sich wegen ihrer anisodimensionalen Form in steigendem Maß senkrecht zur Druckrichtung orientieren. Während also bei niederen Preßdrucken ein Mittelwert des Widerstandes senkrecht und parallel zu den Graphitschichtebenen gemessen wird, würde bei höheren Drucken mehr und mehr nur der Widerstand senkrecht zu den Schichtebenen in Erscheinung treten.

Orientierte Röntgenaufnahmen von bei einem Druck von 300 kg/cm² gepreßten Blättchen von G. O. R. zeigten deutliche Textur der (001) Interferenz (Abb. 5), d. h. die Intensität dieser Interferenz ist auf den Äquator der Aufnahme zusammengezogen. Dies bestätigt, daß in solchen Blättchen die einzelnen Schichtebenen, die diese Interferenz bewirken, senkrecht zur Druckrichtung annähernd parallel übereinanderliegen. Das Ansteigen des Widerstandes ist also tatsächlich durch eine solche Orientierung bewirkt, sobald der Orientierungseffekt das durch die bessere Berührung der Kristallaggregate bewirkte Absinken des Widerstandes überwiegt und man in steigendem Maß nur den wesentlich größeren Widerstand senkrecht zu den Schichtebenen mißt.

Bei einer guten feinpulvrigen Aktivkohle (Supranorit, bei 1300° verkokt), bei der ein Orientierungseffekt infolge der Kleinheit der außerdem fast isodimensionalen Kristalle kaum in Betracht zu ziehen ist, ist der spez. Widerstand bei einem Druck von 1000 kg/cm² durch die Übergangswiderstände zwischen den Einzelkristallen trotz der außerordentlich sperrigen Sekundäraggregate nur um etwa 2 Zehner Potenzen größer (0,05 Ω · cm) als der geringste an Graphiteinkristallen gemessene Widerstand in Richtung der Schichtebenen. Die Übergangswiderstände in der gepreßten Pastille

[14] *K. S. Krishnan* und *N. Ganguli*, Nature (London) **144**, 667 (1939); *G. E. Washburn*, Ann. Physik (4) **48**, 236 (1915).

von G.O.R. dürften auf keinen Fall größer, eher aber kleiner sein als in den sperrigen Aggregaten des Supranorits, es wird also der hohe Widerstand des G.O.R. ganz überwiegend durch den Widerstand im Innern der Graphitkristalle senkrecht zur Basisfläche verursacht. Zieht man also von dem am G.O.R. gemessenen Widerstand von 1,1 $\Omega \cdot$ cm bei 600 kg/cm^2 Druck, der bei höheren Drucken noch ansteigen müßte, den für Supranorit gefundenen Wert von 0,05 $\Omega \cdot$ cm als Höchstwert für die möglichen Übergangswiderstände ab, so ergibt sich der Widerstand des Graphitkristalls senkrecht zur Basisfläche zu $>$ 1,05 $\Omega \cdot$ cm. Das Verhältnis des Leitvermögens im Graphitkristall parallel und senkrecht zur Basisfläche beträgt danach mindestens 2×10^4.

Das wesentlich deutlichere Auftreten dieses Effektes nach der Aktivierung durch langsame Oxydation mit CO_2 bei 950° bis auf etwa 50% Abbrand läßt vermuten, daß hier einzelne kleinere Kristallbruchstücke, die sich vorher zwischen den größeren Platten verklemmten, weggebrannt wurden, und daß dadurch eine noch bessere Aufeinanderlagerung der dünnen Blättchen unter den Preßdruck ermöglicht wird.

Aktive Eigenschaften von G.O.R.

Die Oberfläche des einzelnen Kohlenstoffkristalls setzt sich aus zwei Arten von Flächen zusammen. Die an der Oberfläche liegenden Kohlenstoffschichtebenen bilden die Basisflächen der sechsseitigen Prismen, während die Prismenflächen durch die Ränder aller Schichtebenen gebildet werden. Die Prismenflächen sind also dadurch ausgezeichnet, daß in ihnen Kohlenstoffatome sitzen, die nur mit zwei Valenzen in der Schichtebene gebunden sind, bzw. nur 3 ihrer 4 Valenzen beim Kristallaufbau betätigen, also vermutlich ungesättigten Charakter aufweisen.

Es war naheliegend, in diesen ungesättigten Randatomen, also den Prismenflächen der Kohlenstoffkristalle, die Ursache für das hohe Adsorptionsvermögen und insbesondere für die katalytische Wirksamkeit des feinkristallinen Kohlenstoffs zu suchen und die Bildung von Oberflächenverbindungen – Oberflächenoxyden oder Sulfiden – durch Bindung an den Restvalenzen der Prismenflächen zu erklären.

Der Vergleich von Adsorptionsmessungen mit den aus der röntgenographischen Kristallgrößenbestimmung errechneten Größen der Prismen bzw. der Basisflächen konnte aber bisher infolge der meist ziemlich isodimensionalen Form der Kristalle von aktiven Kohlenstoffen keinen eindeutigen Beweis für diese Annahme erbringen[15].

Wohl aber schien eine Untersuchung von *Wolf* und *Riehl*[16] die Annahme der Adsorption an den *Prismenflächen* gut zu bestätigen. *Wolf* und *Riehl* haben dünne Graphitflitter mit Emanation beladen und auf die photographische Platte gelegt. Das Radiogramm dieser Flitter zeigte deutlich eine am Rand der vom Einkristall bedeckten Fläche verstärkte Schwärzung. Es war daher zu vermuten, daß die gesamte Emanation an den seitlichen Begrenzungsflächen des Einkristalls adsorbiert wurde. Wir halten diesen

[15] Siehe z. B. *W. Lemcke* und *U. Hofmann*, Z. angew. Chem. **47**, 37 (1934).
[16] *P. M. Wolf* und *N. Riehl*, Z. angew. Chem. **45**, 400 (1932).

Schluß deshalb nicht für völlig eindeutig, da die Prismenflächen aus unregelmäßig großen, mehr oder weniger weit vorstehenden Schichtebenen bestehen könnten, so daß die erhöhte Randadsorption durch das Zusammenwirken mehrfach übereinanderliegender freier Basisflächen zustandekommen würde (Abb. 6). Aus Elektronenbeugungsaufnahmen hat auch *Trendelenburg*[17] auf eine solche Ausbildung von Graphitkristallen geschlossen.

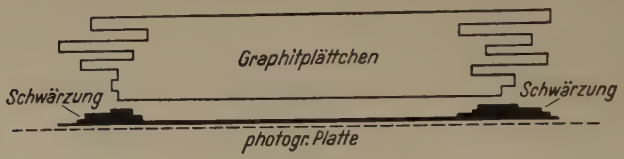


Abb. 6. Mögliche Randausbildung von Graphitflittern.

E. Berl und Mitarbeiter[18] haben vor längerer Zeit die Vermutung ausgesprochen, daß die besonders hohen Adsorptionsleistungen, die bei den mit Kaliumverbindungen aktivierten Säureteerkohlen erreicht werden, bedingt sind durch eine lamellare Auflockerung des Kristallgitters in Richtung der c-Achse, die durch intermediäre Bildung der intermetallischen Graphit-Kalium-Verbindungen im Verlauf der Aktivierung bewirkt sein könnte. Danach sollte also die starke Ausbildung der *Basisflächen* die hohen Adsorptionsleistungen bedingen.

Jedenfalls aber geht, wie *U. Hofmann* und *W. Lemcke*[19] gezeigt haben, die Adsorption von Methylenblau, Tetrachlorkohlenstoff und Phenol bei den verschiedensten aktiven Kohlenstoffen gut mit ihrer katalytischen Wirksamkeit bei der Synthese des Bromwasserstoffs parallel, ebenso wie auch die Aktivierung die Adsorption und katalytische Wirkung in gleichem Maße steigern. Es scheinen daher dieselben Flächen oder Stellen der Kristalloberfläche für Adsorption und Bromwasserstoffkatalyse wirksam zu sein.

Der G.O.R. bot nun auf Grund der einwandfrei festgestellten lamellenförmigen Ausbildung der Einzelkristalle, die von der sonst fast immer isodimensionalen Ausbildung der Kristalle bei feinkristallinen großoberflächigen Kohlenstoffen völlig abweicht, eine neue Möglichkeit, einen vielleicht entscheidenden Beitrag zum Ort der aktiven Wirkungen am Kohlenstoffkristall zu liefern.

Methylenblauadsorption.

Die Methylenblauadsorption stellt ein gutes Maß für die wirksame Oberfläche dar, wenn die Konzentration der Methylenblaulösung nach der Adsorption hoch genug bleibt, daß praktisch die ganze Kohlenstoffoberfläche mit Methylenblau bedeckt ist. Die dazu nötige Ausgangskonzentration wurde durch einmalige Aufnahme der Adsorptionsisotherme ermittelt. Bei einer solchen Arbeitsweise entspricht eine

[17] *F. Trendelenburg*, Z. techn. Physik **14**, 489 (1933).
[18] *E. Berl* und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (A) **158**, 273 (1932).
[19] a) *U. Hofmann* und *W. Lemcke*, Z. anorg. Chem. **208**, 194 (1932); b) *W. Lemcke* und *U. Hofmann*, Z. angew. Chem. **47**, 37 (1934).

Adsorption von 1 mg Methylenblau unter Annahme monomolekularer Oberflächenbedeckung einer adsorbierenden Oberfläche von 1 m^2 [20].

Etwa 0,1 g G.O.R. wurde mit 100 ccm einer 0,075%igen Methylenblaulösung ungefähr 12 Stunden geschüttelt, zentrifugiert und die Restkonzentration an Methylenblau in einem Teil der Lösung kolorimetrisch ermittelt. Ein durch gleichzeitiges Schütteln von 100 ccm Methylenblaulösung ohne Kohlenstoff ermittelter Blindwert für die Glasadsorption wurde jeweils abgezogen.

Die Methylenblauadsorption der G.O.R. mit bis zu 260 mg/g C (Tabelle 2) liegt erstaunlich hoch und erreicht bereits die Größenordnung der Aktivkohlen. Die Struktur der G.O.R. macht es unmöglich, ein solches hohes Adsorptionsvermögen nur den Prismenflächen der Graphitkristalle zuzuschreiben, wie dies der Vergleich der errechneten Größen der Prismenflächen mit der adsorbierenden Oberfläche deutlich zeigt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Präparat	Gitterkonstanten in Å		Röntgenographisch best. Kristallgröße in Å		Errechnete Oberfläche		Methylenblauadsorption mg/g C = Oberfläche in qm/g C	Katalytische Leistung mmol HBr/Stde/g C
	Schichtabstand	C-C Abstand i. d. Schicht	Höhe aus (001)	Durchm. aus (20)	Prismenfläche	Basisfläche		
4 ausgeh.	—	—	—	—	—	—	228	4,1
4 verkokt	—	—	—	—	—	—	164	2,8
4 aktiv.	—	—	—	—	—	—	264	3,3
5 ausgeh.	3,6	1,39	20	> 500	0 — 37	460 — ∞	170	3,0
5 verkokt	3,4	1,40	36	> 500	0 — 35	240 — ∞	111	1,5
5 aktiv.	3,4	1,40	—	—	—	—	198	3,0
6 ausgeh.	3,6	1,39	17	> 500	0 — 37	540 — ∞	216	3,7
6 verkokt	3,4	1,40	25	> 500	0 — 35	350 — ∞	160	2,8
6 aktiv.	3,4	1,40	20	> 500	0 — 35	440 — ∞	262	3,5
Aktivkohle Degea 106 verkokt	3,6	1,39	10	20	940	940	470	12,2

Der Einwand, daß die Basisflächen der Graphitkristalle so zahlreiche Risse und Löcher aufweisen könnten, daß die dadurch zusätzlich vorhandenen randständigen C-Atome diese hohe Adsorptionsleistung verursachen könnten, kann dadurch entkräftet werden, daß bei der durch die Teilchengrößenbestimmung vorgegebenen Kristallhöhe die ungestörten zusammenhängenden Basisflächen einen maximalen Durchmesser von nur etwa 60 Å aufweisen dürften, um eine Adsorption von ca. 300 mg Methylenblau/g zu ermöglichen, wenn außerdem sämtliche vorhandenen Prismenflächen für die Methylenblauadsorption zugänglich wären. Tatsächlich

[20] *F. Paneth* und *A. Radu*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1221 (1924). Siehe auch *E. Berl* und *W. Herbert*, Z. angew. Chem. **43**, 904 (1930).

reicht aber die ungestörte Ausdehnung der Basisflächen über einen weit größeren Bereich, zumindest aber über 100 Å, wie sich aus der Schärfe der Elektroneninterferenzen ergibt.

Die Aktivierung der verkokten G.O.R. steigert das Adsorptionsvermögen noch beträchtlich. Neben einer bei den ohnehin äußerst fein aufgeteilten Rußen geringen Auflockerung der Sekundärstruktur, wie sie bei der Aktivierung von Aktivkohlen wesentlich ist, scheint die schon bei der Messung des spezifischen Widerstandes gemachte Annahme wahrscheinlich, daß durch die langsame Oxydation ein bevorzugter Wegbrennen kleinerer Kristallbruchstücke erfolgt, wodurch das Verhältnis der Größen der Basisflächen zu den Prismenflächen eher weiter zugunsten der Basisflächen verschoben werden könnte.

Die Adsorption von Methylenblau an Kohlenstoff kann nach den vorliegenden Untersuchungen auf keinen Fall nur an den Prismenflächen der Kristalle stattfinden, sondern muß zumindest an der Gesamtoberfläche, vielleicht sogar nur an den Basisflächen erfolgen.

Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit bei der Bromwasserstoffsynthese.

Zur Untersuchung der katalytischen Wirksamkeit von G.O.R. haben wir die Darstellung von Bromwasserstoff aus den Elementen herangezogen. *U. Hofmann* und *W. Lemcke*[19a] haben gezeigt, daß sich diese Reaktion zu solchen Untersuchungen besonders eignet, da sie leicht chemisch zu verfolgen ist und die halogenübertragende Wirkung eine spezifische Eigenschaft des Kohlenstoffs sein dürfte[21]. Bei etwa 150° liegt das Gleichgewicht der Reaktion praktisch bei 100% Bromwasserstoff, doch verläuft die Reaktion von selbst nicht, am Kohlenstoffkatalysator aber eben mit gut meßbarer Geschwindigkeit. Da beide Reaktionspartner Gase sind, stören Diffusionsschwierigkeiten am Katalysator in weiten Grenzen kaum.

Die von uns verwendete Versuchsapparatur, die mit kleinen Änderungen der von *Hofmann* und *Lemcke* (l. c.) verwendeten glich, zeigt Abb. 7.

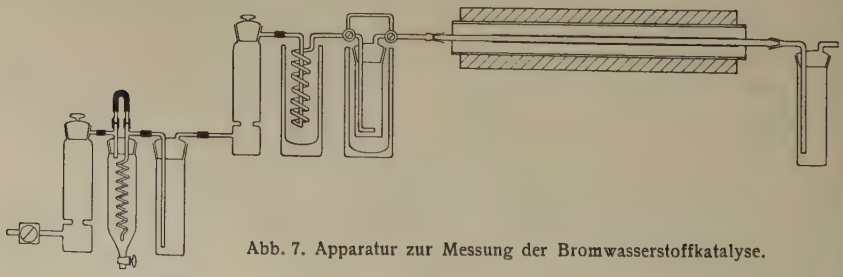


Abb. 7. Apparatur zur Messung der Bromwasserstoffkatalyse.

In einem etwa 1 m langen Glasrohr wurde eine bestimmte Menge des Rußes zwischen zwei Glaswollpfropfen leicht zusammengedrückt und der vor dem Ruß liegende Teil des Rohres mit Glaskugeln gefüllt, um eine gute Vorwärmung des Gasgemisches zu gewährleisten. Das Glasrohr befand sich in einem langen Ofen,

[21] *N. C. Jones*, J. physic. Chem. **33**, 1415 (1929).

der die Reaktionstemperatur auf + $^1/_2{}^0$ konstant zu halten gestattete, und ist vorher in ein Kupferrohr eingeschoben, um möglichst guten Wärmeausgleich über die ganze Länge zu sichern. Der Wasserstoff wurde einem Präzisionsgasometer für konstanten Druck entnommen, gereinigt, getrocknet und über einen Präzisionshahn durch einen Strömungsmesser geleitet, so daß mit auswechselbaren Kapillaren Strömungsgeschwindigkeiten von 50 – 1200 ccm/Stunde mit guter Konstanz gehalten werden konnten. Nach Vorkühlung in einer auf 0° gehaltenen Spirale trat der Wasserstoff in die ebenfalls auf 0° gekühlte Intensivwaschflasche mit Brom ein, so daß mit einem stets gleichbleibenden Gasgemisch, das der Sättigungskonzentration des Broms bei 0° entspricht, gearbeitet wurde. Der gebildete Bromwasserstoff konnte neben dem restlichen freien Brom in zwei mit Kaliumjodidlösung gefüllten Vorlageflaschen durch Titration bestimmt werden.

Die Durchführung der Messungen ist bei *Hofmann* und *Lemcke* (l. c.) eingehend beschrieben worden, so daß hier nur kurz nochmals auf die wichtigsten Punkte hingewiesen werden soll. Wesentlich ist, daß innerhalb gewisser Grenzen die pro Zeiteinheit und Gewichtsmenge Katalysator gebildete Bromwasserstoffmenge unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit konstant wird, wenn nach einer gewissen Einlaufzeit sich Adsorption und Desorption am Katalysator ausgeglichen haben. Der Absolutwert der Strömungsgeschwindigkeit ist dabei jeweils etwas zu niedrig, da die Strömungsgeschwindigkeit vor der Bromwaschflasche, also bei etwas erhöhtem Druck, gemessen wird und die Volumszunahme durch die Bromzumischung nicht berücksichtigt wird. Der hiedurch bedingte Fehler ist aber der jeweiligen Strömungsgeschwindigkeit proportional, so daß die Meßwerte zum relativen Vergleich unbedenklich verwendet werden können.

Die Konstanz der pro Katalysatormenge und Zeiteinheit gebildeten Bromwasserstoffmenge zeigt, daß innerhalb dieses Gebietes alle möglichen Versuchsfehler, wie z. B. ungeeignete Lagerung des Katalysators im Rohr oder der Einfluß der Reaktionswärme auf die Katalysatortemperatur, vernachlässigt werden können. Eine Rechnung nach *C. Wagner*[22] ergibt, daß auch die Diffusion bei den angewendeten Strömungsgeschwindigkeiten keine Rolle spielt.

Die pro Stunde und pro g Kohlenstoff gebildete Menge Bromwasserstoff in Millimolen wird nach *Hofmann* und *Lemcke* als „Katalytische Leistung" des Kohlenstoffs bezeichnet und ist nur abhängig von der Temperatur, dem Gesamtdruck und dem Mischungsverhältnis des zugegebenen Wasserstoff-Brom-Gemisches, gilt also in unserem Fall für 150° C, etwa Atmosphärendruck und einen Partialdruck des Broms von 66 mm Hg (Sättigungsdruck bei 0°).

Um einen sicheren Vergleich mit den von *Hofmann* und *Lemcke* an zahlreichen Kohlenstoffen gemessenen katalytischen Leistungen zu gewährleisten, haben wir die katalytische Leistung einer gereinigten und verkokten Aktivkohle „Degea 106" (die uns von Prof. *Hofmann* freundlichst zur Verfügung gestellt worden war) neuerlich gemessen. Wir fanden als Mittelwert von 5 Messungen eine katalytische Leistung von 12,2 mMol HBr/Stunde/g Kohlenstoff in guter Übereinstimmung mit dem von *Hofmann* und *Lemcke* ermittelten Wert von 12,4 mMol/Stunde/g C.

---

[22] *C. Wagner*, Z. physik. Chem. **193**, 1 (1943).

Die katalytische Leistung der G.O.R. (Tabelle 2) liegt ebenfalls so hoch, daß sie durch die Wirkung der Schichtebenenränder nicht mehr erklärt werden kann, jedoch bleibt die katalytische Leistung der G.O.R. im Vergleich mit den von *Hofmann* und *Lemcke* untersuchten Aktivkohlen hinter dem nach der Methylenblauadsorption zu erwartenden Wert zurück. Während z. B. die Aktivkohle „Degea 106" bei einer Methylenblauadsorption von 420 mg/g C eine katalytische Leistung von 12,4 mMol HBr/Stunde/g C aufweist, zeigt der G.O.R. bei einer Methylenblauadsorption von 260 mg/g C eine katalytische Leistung von nur 3,5 mMol HBr/Stunde/g C.

Es könnte daran gedacht werden, dieses Verhalten durch das Vorhandensein einer verschiedenen Zahl „aktiver Stellen" in der Katalysatoroberfläche zu erklären, wie dies zur Erklärung der Wirkung fester Katalysatoren vielfach angenommen wird. *U. Hofmann* und *W. Höper*[23] haben aber kürzlich an Hand des amerikanischen Gasrußes „Thermax" gezeigt, daß eine Wirkung „aktiver Zentren" bei der Bromwasserstoffkatalyse am Kohlenstoff äußerst unwahrscheinlich erscheint. Der Ruß „Thermax – nach Glühen bei 1300° praktisch reiner Kohlenstoff einer Kristallgröße von etwa 30 Å – zeigt im Elektronenmikroskop dichte kugelförmige Körner von etwa 3000—4000 Å Größe, die also etwa 10^6 einzelne Graphitkristalle enthalten müssen. Nach Graphitierung bei 3000° sind, wie das Elektronenmikroskop zeigt, aus den Rußkörnern einzelne Graphiteinkristalle von etwa 3500 Å Durchmesser geworden. Die äußere Oberfläche des Rußes ändert sich bei der Graphitierung nicht wesentlich, wie auch die gleichbleibende Methylenblauadsorption vor und nach der Graphitierung zeigt. Andererseits aber müßte die Zahl der in der zugänglichen Oberfläche liegenden Ecken und Kanten, die als bevorzugte aktive Stellen gelten sollten, vor der Graphitierung 100 bis 10.000 mal größer sein als nach der Behandlung bei 3000°. Die katalytische Leistung der Ruße wird aber durch die Graphitierung nicht geändert, Ecken und Kanten als aktive Stellen haben also keinen maßgebenden Einfluß auf die katalytische Wirkung. Gleichzeitig erscheint ein Wirksambleiben etwaiger Fehlstellen in der Kristalloberfläche nach 24stündigem Glühen bei 3000° sehr unwahrscheinlich.

Da gegen diese Folgerungen eingewendet werden könnte, daß die einzelnen Graphitkristalle im Rußkorn auch so in Art von Zwiebelschalen angeordnet sein könnten, daß die Ecken und Kanten der Einzelkristalle an der Oberfläche nicht in Erscheinung treten, haben wir im Anschluß an die Untersuchungen von *Hofmann* und *Höper* (l.c.) auch versucht, diesem Einwand zu begegnen.

Bei der elektronenmikroskopischen und röntgenographischen Verfolgung der Graphitierung von Thermax-Ruß[24] wurde festgestellt, daß ein 3 Stunden bei 1620° geglühtes Präparat, bei dem die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung eine Kristallgröße von etwa 70 Å auswies,

[23] *U. Hofmann* und *W. Höper,* Naturwiss. **39,** 225 (1944).
[24] *A. Ragoss, U. Hofmann* und *R. Holst,* Kolloid-Z. **105,** 118 (1943).

im Elektronenmikroskop bereits deutlich das Herrvotreten der Kristallecken am Rand der Rußkörner zeigt, deren vermeßbarer Abstand gut die aus der Röntgenuntersuchung bestimmte Teilchengröße bestätigt. Abb. 8a zeigt die glatten kugelförmigen Aggregate des Thermax 1300°, die aus Kristallen von etwa 30 × 30 Å Größe bestehen, Abb. 8b Thermax 1620° mit an den Rändern bereits wegen des Vorspringens der Kristallecken rauhen Körnern und einer Größe der Einzelkristalle von etwa 60 × 80 Å, Abb. 8c die glatten, sechseckigen Graphiteinkristalle von etwa 3500 Å

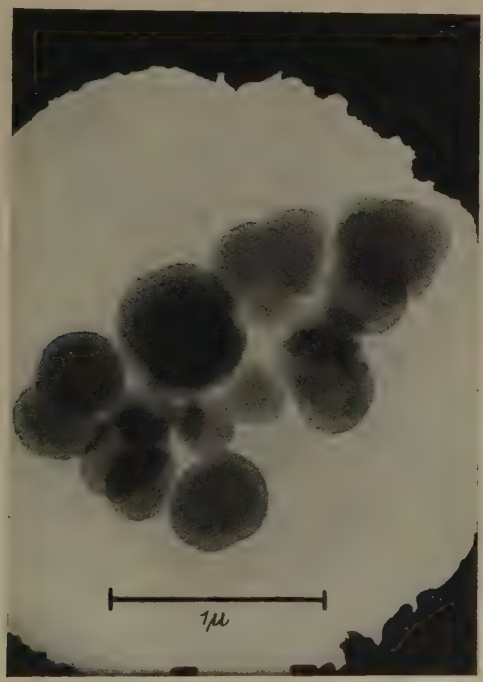


Abb. 8a. „Thermax" verkokt bei 1300°, Kristallgröße 30 × 30 Å, katalytische Leistung 0,05 mMol HBr / Stunde / g Kohlenstoff, elektronenmikroskopische Vergrößerung 28.000fach.

Durchmesser des Thermax 3000°. Wir haben die katalytische Leistung dieser drei Ruße neuerlich gemessen und den auch von *U. Hofmann* und *W. Höper* (l.c.) für Thermax 1300° und 3000° angegebenen Wert von 0,05 mMol HBr/Stunde/g C für alle drei Ruße gefunden.

Dies erscheint uns als der sichere Beweis dafür, daß die katalytische Wirkung bei der Bromwasserstoffbildung an Kohlenstoff nicht von Kristallecken und Kanten als bevorzugten aktiven Stellen ausgeübt wird. Die geringere katalytische Leistung der G. O. R. im Verhältnis zur Methylenblauadsorption gegenüber den Aktivkohlen findet aus den bisherigen Untersuchungen noch keine einwandfreie Erklärung.

Die scheinbare Aktivierungswärme der Bromwasserstoffbildung an Kohlenstoff ist von *Hofmann* und *Lemcke* (1. c.) und später von *G. M. Schwab* und *F. Lober*[25] zu 15 bis 20 kcal bestimmt worden. Da die katalysierende Wirkung bei der Bromwasserstoffsynthese auf einer Aktivierung des Halogens beruhen dürfte[21], hat *G. M. Schwab* (1. c.) daraus geschlossen, daß die Brommoleküle, deren Dissoziationswärme 25 kcal beträgt, mit etwa 25—30 kcal zwischen den Graphitschichtebenen gebunden werden und dadurch die homöopolare Brom-Brom-Bindung so weit geschwächt wird,

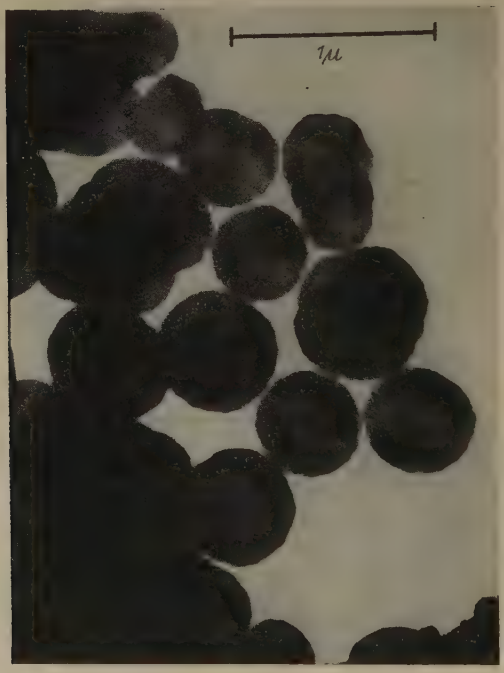


Abb. 8 b. „Thermax" 3 Stunden bei 1620° graphitiert, Kristallgröße 70 × 80 Å, katalytische Leistung 0,05 mMol HBr/Stunde/g C, elektronenmikroskopische Vergrößerung 27.000fach.

daß das Brom jetzt mit dem Wasserstoff mit nur noch 15—20 kcal reagieren kann. Magnetische Messungen von *R. Juza, R. Langheim* und *Hahn*[26] haben ergeben, daß die Susceptibilität des an der Kohle adsorbierten Broms sich von der der Brommolekeln unterscheidet und das angelagerte Brom den für die freien Atome charakteristischen Paramagnetismus aufweist.

---

[25] *G. M. Schwab* und *F. Lober*, Z. physik. Chem. (A) **186**, 321 (1940).
[26] *R. Juza, R. Langheim* und *Hahn*, Z. angew. Chem. **51**, 354 (1938).

Nach *W. Rüdorff*[27], der die Einlagerung von Brom in das Graphitgitter und die Bildung des Bromgraphits eingehend untersucht hat, ist aber eine Einlagerung von Brom zwischen die Graphitschichtebenen unter Aufweitung bei den Temperaturen und Konzentrationen der Bromwasserstoffsynthese nicht möglich. Die vorhandene Affinität des Broms senkrecht zu den Kohlenstoffebenen, die durch die Bildung des Bromgraphits bei hohen Konzentrationen an Brom und tiefen Temperaturen bewiesen wird, läßt aber vermuten, daß das Brom bevorzugt an die

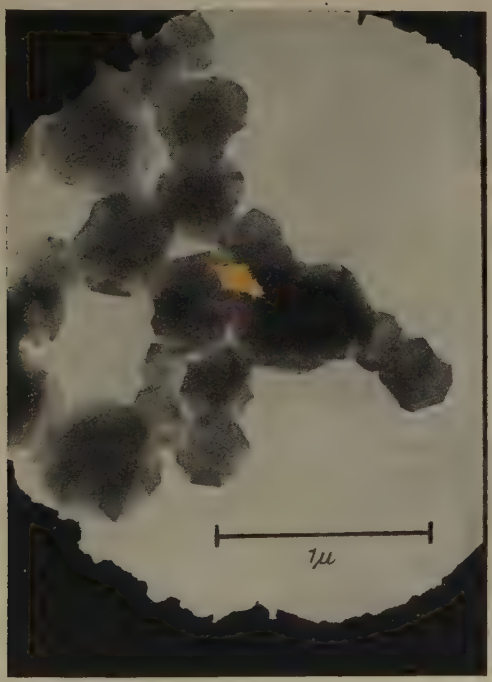


Abb. 8c. „Thermax" 24 Stunden bei 3000° graphitiert, Kristallgröße etwa 3500 Å, katalytische Leistung 0,05 mMol HBr/Stunde/g C., elektronenmikroskopische Vergrößerung 28.500fach.

äußeren Basisflächen der Graphitkristalle unter entsprechender Erniedrigung seiner Dissoziationsenergie angelagert werden kann. Die Annahme eines solchen Reaktionsmechanismus würde unsere aus der Untersuchung der lamellaren G.O.R. gewonnene Anschauung stützen, daß die Halogenkatalyse an Kohlenstoff eine Eigenschaft der Basisflächen des Graphitkristalls darstellt.

---

[27] *W. Rüdorff*, Z. anorg. Chem. **245**, 383 (1941); *W. Rüdorff*, Wiener Chem. Ztg. **47**, 178 (1944).

Bildung von sauren Oberflächenoxyden.

Auf die Bildung von sauren Oberflächenoxyden an aktivem Kohlenstoff durch längeres Behandeln der Kohlen im feuchten Sauerstoffstrom bei Temperaturen zwischen 300° und 600° haben erstmalig *H. Kruyt* und *G. de Kadt*[28] hingewiesen. Nach eigenen bisher unveröffentlichten Untersuchungen werden saure Oberflächenoxyde an Aktivkohlen auch durch nasse Oxydation mit Salpetersäure gebildet, außerdem lassen sich die gebildeten sauren Gruppen ebenso wie im Graphitoxyhydroxyd mit Diazomethan methylieren. Die große Stabilität der sauren Oberflächenverbindungen, die erst durch Erhitzen auf über 900° vollständig zerstört werden, schien es ziemlich sicherzustellen, daß die sauren Gruppen an den freien Valenzen der Schichtebenenränder gebunden vorliegen müssen. Bisher unveröffentlichte Untersuchungen von *U. Hofmann* und Mitarbeitern, die wir einer freundlichen Mitteilung von *U. Hofmann* verdanken, haben ergeben, daß nach dem Beladen von Aktivkohlen mit sauren Oberflächenoxyden deren Adsorptionsvermögen wie auch katalytische Wirksamkeit beträchtlich abnehmen, daß also vermutlich dieselben Stellen der Oberfläche für die Sauerstoffbindung und für Adsorption und Katalyse wirksam sind.

Die Untersuchung der sauren Gruppen des Graphitoxyhydroxyds[7] hat gezeigt, daß hier diese Gruppen, die sich chemisch durchaus ähnlich verhalten wie die sauren Gruppen an Aktivkohlen, innerhalb der Graphitschichtebenen gebunden vorliegen müssen. Wir haben daher vermutet, daß auch bei den aktiven Kohlenstoffen entgegen den bisherigen Annahmen saure Gruppen auch an den Basisflächen der Graphitkristalle gebunden sein könnten.

G. O. R. bei 1000° verkokt und bei 950° mit CO_2 aktiviert, wurde zwei Stunden im Quarzrohr unter Überleiten von Sauerstoff, der bei Zimmertemperatur mit Feuchtigkeit gesättigt war, auf 420 bis 480° erhitzt und im Hochvakuum abgekühlt. Ein weiterer Teil desselben verkokten und aktivierten Rußes wurde etwa 4 Stunden mit konzentrierter Salpetersäure $d = 1{,}4$ am Wasserbad erhitzt und solange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser mit Diphenylamin keine Blaufärbung mehr ergab. Nach 12stündigem Trocknen bei 150 — 200° wurde der oxydierte Ruß bei 300° im Hochvakuum entgast.

Etwa 100 bis 200 mg der so mit sauren Oberflächenoxyden beladenen Rußе wurden mit jeweils 50 ccm 0,02 normaler wäßriger Kalilauge mehrere Stunden geschüttelt und nach Absitzenlassen der Rußе, was sehr lange Zeit in Anspruch nahm, da die oxydierten Rußе bereits stark dazu neigen, mit der Lauge kolloide Lösungen zu bilden, in einem Teil der Lösung, der Verbrauch an KOH für die Neutralisation der sauren Oberflächenoxyde ermittelt. Die auf verschiedene Weise oxydierten G. O. R. ergaben gut übereinstimmende Werte für den Gehalt an sauren Gruppen (Tab. 3). In beiden Fällen wurde ein Blindwert dadurch ermittelt, daß die gleiche Menge Ruß mit destilliertem Wasser geschüttelt und die an das Wasser abgegebene Säure durch Titration bestimmt wurde. Der Verbrauch an KOH betrug für die Blindprobe nie mehr als 0,05 mval KOH/g und wurde von dem Endwert für den KOH-Eintausch in Abzug gebracht. Der beim G. O. R. erreichte Gehalt an sauren Gruppen entspricht etwa den höchsten an guten Aktivkohlen bisher erreichten Gehalten, wie sie z. B. von *Kolthoff*[29] angegeben werden.

[28] *H. Kruyt* und *G. de Kadt*, Kolloid. Z. **47**, 44 (1929).
[29] *I. M. Kolthoff*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4473 (1932).

Auch die festgestellte Menge an sauren Gruppen am oxydierten G.O.R. macht eine Bindung der sauren Oberflächenoxyde nur an den freien Valenzen der Prismenflächen sehr unwahrscheinlich.

Die Untersuchung der katalytischen Leistung der G.O.R. vor und nach dem Beladen mit sauren Oberflächenoxyden (Tab. 3) zeigt überdies einen Abfall der katalytischen Leistung nach der Oxydation um etwa $^2/_3$. Die katalytische Wirksamkeit wird also durch die Anlagerung von sauren Gruppen stark beeinflußt, danach erscheint wahrscheinlich, daß die sauren Gruppen bevorzugt die Basisflächen der Kristalle blockieren.

Tabelle 3.

Präparat	Katalytische Leistung mMol HBr/Stde/g	mval KOH/g aus 0,02 n-KOH
8 verkokt aktiv.	3,0	0,0
8 verkokt aktiv., O_2 oxydiert	1,0	3,2
8 verkokt aktiv., HNO_3 oxydiert	1,1	3,4

Die vorliegenden Untersuchungen am G.O.R. lassen es also entgegen den bisher geltenden Anschauungen als ziemlich sicher erscheinen, *daß die aktiven Eigenschaften des schwarzen elementaren Kohlenstoffs, wie Adsorption, katalytische Wirksamkeit und Bildung von Oberflächenverbindungen, auch durch die von den Basisflächen der Kohlenstoffkristalle nach außen wirkenden Kräfte bedingt sind. Ob daneben auch die bisher meist allein dafür verantwortlich gemachten Prismenflächen mit ihren randständigen C-Atomen bei den aktiven Eigenschaften mitwirken, erscheint bisher in keinem Fall erwiesen.*

Zusammenfassung.

Durch thermische Zersetzung von Graphitoxyhydroxyd entstehen äußerst fein aufgeteilte graphitische Kohlenstoffe (Graphitoxyhydroxydruß), deren Sekundärstruktur von allen anderen feinkristallinen Kohlenstoffen verschieden ist.

Das aus der elektronenmikroskopischen Untersuchung gefolgerte Vorliegen feinster Graphitlamellen wird durch Kristallgrößenbestimmung aus der Verbreiterung der Röntgen- und Elektroneninterferenzen bestätigt.

Die Messung des spezifischen Widerstandes unter steigendem Druck zeigt infolge Orientierung der Lamellen senkrecht zur Druckrichtung ein Ansteigen des Widerstandes mit dem Druck. Dies bestätigt einerseits die von uns angenommene Struktur und beweist gleichzeitig die große Anisotropie der Leitfähigkeit im Graphitkristall.

Die Methylenblauadsorption und katalytische Wirksamkeit der G.O.R. im Verhältnis zu der errechneten Größe der Prismen- bzw. Basisflächen

der Einzelkristalle zeigen einwandfrei, daß diese aktiven Wirkungen nicht nur durch die ungesättigten Randatome in den Prismenflächen bedingt sein können. Der für die Bromwasserstoffkatalyse zu erwartende Reaktionsmechanismus deutet darauf hin, daß die Basisflächen für die katalytische Wirkung entscheidend sind.

Die Oxydation von G.O.R. durch feuchten Sauerstoff bei 480° bzw. mit konzentrierter Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur ergibt eine Beladung mit sauren Oberflächenoxyden, die die höchsten bei Aktivkohle gemessenen Werte erreicht. Gleichzeitig sinkt die katalytische Wirksamkeit auf etwa $^1/_3$. Die vorliegenden Untersuchungen weisen darauf hin, daß auch die sauren Oberflächenoxyde an den Basisflächen der Kohlenstoffkristalle gebildet werden können, ähnlich wie die beim Graphitoxyhydroxyd zwischen den Schichtebenen gebundenen sauren Gruppen.

Alle Untersuchungen an den aus Graphitoxyhydroxyd erhaltenen höchstlamellaren Kohlenstoffen deuten darauf hin, daß die für die feinkristallinen Kohlenstoffe charakteristischen aktiven Eigenschaften auch durch die an den Basisflächen der Kristalle nach außen wirkenden Kräfte bedingt sind und nicht, wie bisher meist angenommen wurde, nur durch die ungesättigten C-Atome der Schichtebenränder (Prismenflächen) bewirkt werden.

Herrn Prof. *U. Hofmann* sind wir für wertvolle Beratung zu besonderem Dank verpflichtet.

Glimmlicht-Elektrolyse XV[1].

Die polare Stromleitung bei der G. E. und die damit zusammenhängenden besonderen Vorgänge.

Von **A. Klemenc.**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Die Leitung des elektrischen Stromes in einer Elektrolytlösung erfolgt durch Ionen beiderlei Vorzeichens, ihre Entladung an den Metallelektroden entsprechend der Stromstärke. Das gleiche ist auch bei der G. E. notwendig, aber hier kann sich eine beachtenswerte Singularität ergeben. Ist die Anode im Gasraum, so kann die Entladung z. B. des Ions OH^- nicht an der Metallelektrode direkt erfolgen. Es könnte genanntes Ion, nachdem es in der Lösung frei ist, aus der Flüssigkeitsoberfläche entsprechend dem Potentialgefälle Flüssigkeitsoberfläche – Anode gehoben werden und durch den Entladungsraum bei der G. E. zur Anode wandern. Dies dürfte aber kaum vorkommen, da das OH^--Ion den Kathodenfall passieren müßte, in welchem praktisch der größte Teil des gesamten Potentialgefälles konzentriert ist. Es ist vielmehr zu erwarten, daß im Kathodenfall die Bedingungen für die Leitung des Glimmstromes ausgebildet werden und die Konzentration der Ladungsträger geregelt wird. Daß dieser nur in Grundzügen ausgedrückte Mechanismus der Stromleitung in der Gasphase vorkommen wird, läßt sich durch Überlegungen gewinnen, wenn ein besonderes Verhalten bei der G. E. beachtet wird.

Nach den bisher ausgeführten Untersuchungen, sowohl in sauren wie in alkalischen Lösungen, ist bei der G. E., wenn sich die Anode im Gasraum befindet, ein Verlust an Sauerstoff festzustellen: d. h. ein Teil des Sauerstoffes, der bei der G. E. umgesetzt sein muß, entzieht sich den gewöhnlichen angewendeten analytischen Methoden bei der Untersuchung der Elektrolytlösung. Dieser Verlust könnte dadurch entstehen,

[1] Literatur siehe Abhdlg. XII, Mh. Chem. 75, 42 (1944).

daß in der Elektrolytlösung eine Bindung des coulometrisch freigewordenen Sauerstoffs erfolgte. Die Entladung des negativen Ions, also die Abgabe des Elektrons in der Lösung erfolgt, wie schon oben ausgedrückt, nicht an der Metallelektrode, sie erfolgt auch nicht an der Phasengrenze Lösung – Gasraum, vielmehr sieht es so aus, als ob die negative Ladung in der Lösung an der Elektrolytoberfläche durch auffliegende positive Ionen neutralisiert wird; dieser Vorgang ist es, der zu einem Sauerstoffverlust führen kann.

Um weitere Darlegungen zu erleichtern, wollen wir gleich den folgenden hypothetischen Vorgang zugrunde legen. In der Gasphase der Glimmentladung, die bei einem Wasserdampfdruck von etwa 10 Torr vor sich geht, bilden sich H_2O^+-Ionen, diese gelangen in die negativ geladene Flüssigkeitsoberfläche, wo sie sich mit den, hier in großer Menge vorhandenen, freien negativen Ionen verbinden. In verdünnter Schwefelsäure wäre möglich

$$H_2O^+ + HSO_4^- \rightarrow H_2O^+ \cdot HSO_4^-$$

in alkalischer Lösung

$$H_2O^+ + OH^- \rightarrow H_2O^+ \cdot OH^-$$

Nach diesem Vorgang erfolgt die für den Transport der elektrischen Ladung von der Flüssigkeitsoberfläche zur Gasanode notwendige Abgabe des Elektrons nicht aus der Elektrolytlösung, sondern die Wassermolekel der Gasphase spaltet ein Elektron ab, das dann an die Anode wandert, die nun positiv geladene Wassermolekel selbst wandert an die negative Flüssigkeitsoberfläche. Hier spielt sich dann der oben angegebene Vorgang ab. Es ist also eine *Bindung* des Sauerstoffes, der coulometrisch freigemacht sein sollte, als OH erfolgt.

Experimenteller Teil.

Das verwendete Elektrolysengefäß (Fassungsraum 300 ccm) hatte bei Kalilauge als Elektrolyt die in der Abb. rechts angegebene Form, sie war also im Vergleich mit der sonst bei der G. E. verwendeten besonders einfach. Das Wasserstrahlvakuum ist über dem Hahn H vor Elektrolysenbeginn erzeugt. Als Anode im Gasraum wurde in den meisten Versuchen ein 2 mm dicker Platindraht verwendet. Eine Zerstäubung des Platins tritt *nicht* ein, die Entfernung desselben von der Lösung betrug durchschnittlich 20 mm. Als Kathode diente ein dünner Platindraht, er war absichtlich länger als notwendig gewählt, um den eventuell im Elektrolyten gelösten Sauerstoff mit Wasserstoff „auszuwaschen", eine, wie es sich später zeigte, nicht unbedingt notwendige Vorkehrung.

Bei dieser Anordnung wird das Anoden- und Kathodengas nach Absperrung von H *gemeinsam* gesammelt und analysiert. Die durch die *Toepler*-Pumpe abgesaugten Gase Wasserstoff und Sauerstoff passierten zwei auf -80^0 C gekühlte Ausfriergefäße. Die Gasanalysen sind nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt; Kohlendioxyd wird mit Lauge, der Sauerstoff mit Pyrogallol absorbiert, Stickstoff ist Restgas. Der

CO_2-Gehalt mußte ständig kontrolliert werden. Die *Toepler*-Pumpe ist mit Kohlendioxyd aus einem Stahlzylinder als Hilfsdruck betätigt worden und geringe Gasmengen konnten durch das Quecksilber eingeschleppt werden (obgleich entsprechende Fallen angebracht waren!). Ferner wird interessanterweise bei der G. E. Kohlendioxyd aus gelösten Carbonaten abgespalten.

Die aufgewendeten Coulomb bei der Elektrolyse werden mit einem Cu-Coulometer bestimmt.

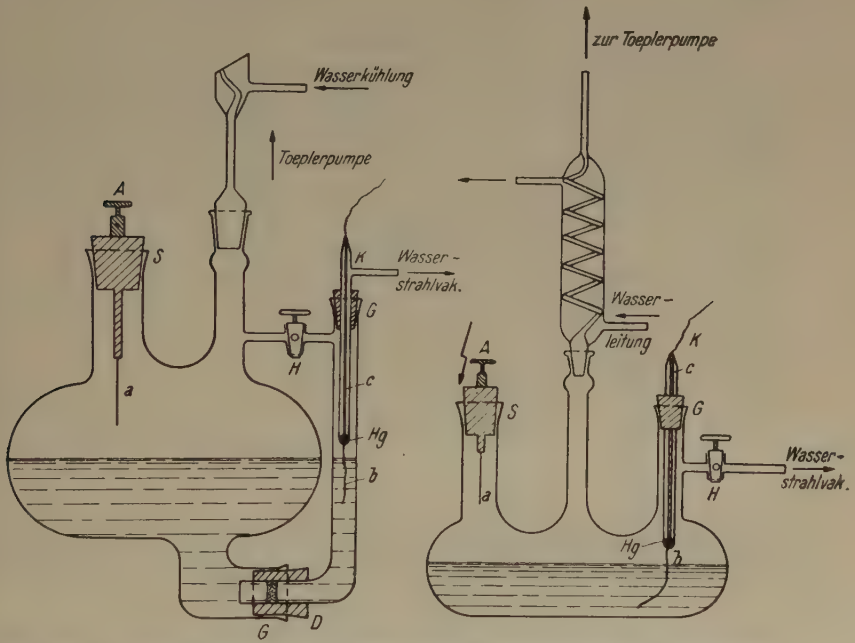


Abb. 1 und 2. Gefäße zur Glimmlichtelektrolyse, werden in einer Glaswanne stehend mit fließendem Wasser gekühlt. *A*, *K* Anode bzw. Kathode, Klemmenspannung 600 Volt, *S* Stahlschliff, *G* Gummistopfen, *D* Glasdiaphragma, *a* Pt-Draht ∅ 2 mm, *b* eingeschmolzener Pt-Draht ∅ 0,1 mm, *c* Kupferstab. Es werden 200—300 cmm Lösung eingefüllt.

Die Apparateform bei Schwefelsäure als Elektrolyt hatte eine endgültige Form Abb. links. Hier wurde der an der Kathode entwickelte Wasserstoff von der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Der Anodenraum ist durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt. Es ist trotzdem eine teilweise Reduktion des an der Anode gebildeten Oxydationsproduktes möglich. Dadurch ergibt sich eine kleine Unsicherheit bezüglich des Ausmaßes der eingetretenen Oxydation an der Anode.

Zu dem in der Tabelle 2 und 3 bis Vers. 19 angegebenen Beobachtungsmaterial ist noch zu sagen, daß $S = s_1 + s_2 + s_3$, also die Summe der drei getrennt bestimmten Oxydationsprodukte, $H_2O_2(s_1)$, $H_2SO_5(s_2)$ und $H_2S_2O_8(s_3)$ ist. Man kann ebenso S, das mit Fe-II-sulfat als gesamt aktiver Sauerstoff bestimmt wurde, verwenden. Die *Übereinstimmung zwischen* den auf beiden Wegen gefundenen Werten ist *vollständig*.

In den folgenden Tabellen sind die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt. Die einzelnen Versuche sind in der Reihenfolge angegeben, in der sie tatsächlich gemacht worden sind; man gewinnt dadurch ein Bild ihrer Reproduzierbarkeit.

I. Elektrolyt-Kaliumhydroxyd. Die in der Tabelle mit verschiedenen Zeichen versehenen Versuchszahlen sind unter besonderen exp. Bedingungen ausgeführt. S. Abschnitt 5 und 6.

Tabelle 1.

Anode (Platin) im Gasraum, Anoden- und Kathodengas vermengt, $S_L = (H_2)/2 - (O_2) - S$; Lösungsmenge 200 ccm, wenn nichts Besonderes angegeben, Temp. 10° C, Druck 10 Torr, o_c = berechneter Sauerstoff nach dem Cu-Coulometer, Strom durchschn. 100 mA, Klemmenspannung rund 600 Volt, V = gesamte geförderte Gasmenge (0°, 760 Torr), N_2-Gehalt = Differenz auf 100%.

Vers. Nr.	KOH n	o_c	V	Gas-zusammensetzung %			S_L	Anmerkung
				CO_2	O_2	H_2		
1	1	24,2	266	1,0	30,3	67,2	9,8	
2	1	25,3	258	0,9	30,1	67,4	10,2	
3	1	9,4	104	1,4	27,7	65,9	7,0	
4	1	43,5	304	0,8	31.0	64,4	12,5	
5	1	18,0	188	0,8	31,0	66,6	5,1	
6	1	32,9	292	0,7	31,3	66,5	7,0	
7	1	10,6	125	1,3	29,7	68,0	5,6	
8	1	10,4	122	0,6	30,5	67,4	4,3	
9*	1	12,2	159	0,4	32,6	66,2	0,9	} 30 Stunden gewartet
10**	1	17,9	191	0,3	32,7	65,9	0,9	
11●	1	2×6,4	96	1,4	27,5	69,0	7,2	
12	1	23,8	177	1,0	30,7	66,4	5,0	
13	1	10,4	109	0,9	29,9	67,3	4,7	
14	1	20,7	215	0,7	31,0	66,9	5,9	
15	1	17,9	135	1,2	29,6	67,8	6,2	300 ccm
16	1	29,6	193	0,4	31,0	66,7	5,4	300 „
17	1	23,4	152	0,8	30,9	66,3	4,1	100 ccm } 5 Stunden
18*	1	13,2	126	0,4	32,4	65,7	1,6	100 „ } gewartet
19	1	15,8	114	1,8	30,9	66,0	2,7	100 „
20	1	28,2	132	0,5	30,8	64,4	3,2	100 „ } 20 Stunden
21*	1	17,9	174	0,5	32,3	65,8	1,5	100 „ } gewartet
22●	1	2×9,6	113	0,7	30,0	64,4	3,8	100 „
23●	1	2×5,4	146	0,9	31,1	66,5	3,8	100 „
24	2	22,4	242	0,9	29,0	69,0	14,0	
25	2	12,5	129	1,4	27,3	70,6	10,6	
26●	2	2×5,2	120	2,4	23,4	71,0	15,7 (?)	100 ccm } 20 Stunden
27*	2	15,4	164	0,7	31,3	66,8	3,9	100 „ } gewartet
28**	2	16,7	156	0,2	32,1	66,4	2,2	100 „ } 24 Stunden
29**	2	14,1	155	0,2	33,1	66 8	2,2	100 „ } gewartet
30	2	32,8	345	0,7	30,5	67,5	12,4	
31*	2	17,2	124	1,4	31,0	66,7	3,0	Lösg. eingeengt } dann auf
32**	2	13,5	143	2,3	29,0	65,2	4,8	„ eingedampft } 200 ccm verd.
33	3	10,4	136	0,2	31,8	66,1	2,3	
34	3	23,2	298	0,2	32,1	67,0	4,8	
35	3	63,5	91	0,2	30,8	67,6	3,0 (?)	

Vers. Nr.	KOH n	o_c	V	Gas-zusammensetzung % CO_2	O_2	H_2	S_L	Anmerkung
36	3	17,8	171	0,0	31,9	67,2	3,3	
37	2	16,7	150	0,0	31,6	66,8	3,3	
38	2	17,6	192	0,0	32,0	65,9	2,7	
39*	2	11,7	132	0,0	31,6	66,2	2,5	
40	2	11,3	133	0,8	31,2	65,5	2,8	
(41)	2	18,9	182	1,0	32,2	65,0	1,3	5 Stunden gewartet
(42)	2	15,6	159	(0,2)	32,5	65,7	1,1	3 Tage gewartet
43*	2	16,2	160	0,0	32,2	65,9	1,9	
44**	2	11,0	125	0,0	31,7	66,6	2,5	
45	2	12,6	144	0,7	29,8	68,0	6,6	Lauge von besonderer Herkunft
46*	2	13,9	145	0,8	31,6	65,8	2,4	
47	2	2×5,7	144	2,4	26,7	67,7	11,1	50 ccm
48	2	11,9	145	0,6	31,5	66,4	3,0	Strom 40 mA
49	2	10,8	115	0,8	28,6	68,5	7,0	
50	2	16,2	135	0,6	29,4	68,3	6,8	Strom 120 mA
51	2	17,7	156	0,8	29,4	68,4	7,8	Lauge anderer Herkunft als Vers. 33 bis Vers. 35
52	3	15,1	126	1,0	27,5	70,4	10,1	
53	3	17,0	182	1,0	27,7	70,4	14,0	

II. Elektrolyt-Schwefelsäure. Es sind Versuche gewählt, die in *einem* Zuge einer Serie gemacht worden sind. In dieser ist dann selbstverständlich keine Auswahl getroffen.

Tabelle 2.

Anode (Nickel, ab Vers. 28 Platin) im Gasraum. Bis Vers. 27 das Kathodengas abgesaugt, $S_L = o_c + (H_2)/2 - S - (O_2) - \pi/2 h_c$, ab Vers. 28 Anoden- und Kathodengas vereinigt, Lösungsmenge 150 oder 200 ccm, Temp. 10° C, Druck 10 Torr, bis Vers. 28 Strom 60 mA, dann 90 bis 100 mA, Klemmenspannung 600 Volt, 2n-H_2SO_4, wenn nichts anderes angegeben.

Vers. Nr.	o_c	H_2O_2	S	(O_2)	(H_2)	S_L	Anmerkung
1	4,9	3,5	13,3	14,0	46,2	0,8	
2	10,4	5,3	22,7	51,6	136	4,3	
3	10,4	5,0	23,9	43 6	128	7 0	
4	10,5	5,6	24,5	42,8	125	5,6	
5	10,4	5,8	24,2	41,6	128	8,4	
6	11,0	5,6	26,6	17,2	71	2,8	
7	10,4	5,6	23,4	10,2	54	4,1	
8	5,5	3,9	13,9	0,6	19,5	0,7	
9	10,7	5,6	26,2	29,6	98	3,9	
10	10,3	6,0	26,3	33,1	105	3,3	
11	5,2	4,3	11,8	52,4	129	(5,2)	Glaszylinder
12	5,0	4,8	14,0	32,8	90	3,2	„
13	5,2	3,9	15,0	16.0	55	1,7	Kein Glaszylinder
14	4,9	4,3	13,8	20,0	66	4,3	Glaszylinder
15	5,1	4,6	15,1	20,8	66	2,4	„
16	5,5	3,5	14,2	39,8	102	2,4	„
17	11,2	3,4	24,1	8,7	57	7,1	
18	8,3	3,0	20,3	2,8	47	0 ?	

Vers. Nr.	o_c	H_2O_2	S	(O_2)	(H_2)	S_L	Anmerkung
19	18,3	2,8	16,1	29,8	82	13,4	1n-H_2SO_4
20	10,6	2,4	11,1	8,6	29	5,3	„ „
21	10,6	2,6	12,1	13,6	38	3,7	„ „
22	10,7	4,0	19,0	4,3	42	8,5	2n-H_2SO_4
23	21,2	5,6	29,8	60,9	171	15,6	„ „
24	10,5	1,4	5,1	0,7	2,5	5,9	0,5n-H_2SO_4
25	10,8	1,5	6,0	13,5	29	5,7	„ „
26	10,7	2,8	3,5	6,6	16,7	8,9	0,1n-H_2SO_4
27	10,7	2,8	3,3	11,8	26,2	8,7	„ „
28	15,9	–	23,6	20,8	99	5,9	
29	37,2	–	36,3	75,0	241	9,2	
30	59,0	–	42,8	58,8	218	7,4	
31	30,4	–	30,7	35,4	143	5,4	
32	17,6	5,3	24,8	24,9	109	4,8	
33	8,0	3,8	16,0	15,1	71,0	4,4	durchschnittlich 75 mA
34	5,6	3,4	11,5	11,6	54,0	3,9	
35	38,8	4,4	36,0	51,0	191	8,5	
36	18,6	3,9	23,0	30,3	118	5,7	
37	29,0	4,3	28,9	21,0	117	8,6	

III. Elektrolyt 2n-H_2SO_4 + HCl.

Tabelle 3.

Anode (Nickel) ab Vers. 21 (Platin) im Gasraum, Stromstärke 60 mA bis Vers. 13, dann durchschnittlich 90 mA, Lösungsmenge 200 ccm, Temp. 10° C, Druck 10 Torr, bis Vers. 19 das Kathodengas abgesaugt, dann Anoden- und Kathodengas vereinigt.

Vers. Nr.	HCl n	o_c	S	H_2O_2 s_1	(O_2)	(H_2)	S_L
1	0,1	10,5	5,3	4,4	9,8	25,5	8,1
2	0,1	10,7	4,2	3,9	42,3	93	10,8
3	0,01	10,5	2,0	0	51	111	12,9?
4	0,01	10,4	2,3	0	51	108	10,8
5	0,01	10,3	2,1	0	36.2	81	12,6?
6	0,001	10,2	8,7	1,3	53,6	111	3,4
7	0,001	10,4	7,8	1,3	23,6	49,7	3,8
8	0,001	10,2	8,5	1,3	53	115	6,2
9	0,05	10,5	3,1	2,6	47,5	102	10,9
10	0,05	10,4	3,2	2,5	48,3	99	8,7
11	0,05	10,3	3,3	2,5	39,6	86	10,5
12	0,1	10,8	4,1	3,5	–	–	–
13	–	10,3	24,1	5,6	41,8	123	6,0 [2])
14	0,1	24,2	4,2	3,3	45,6	69	8,9
15	0,1	27,4	4,3	3,3	95	164	10,1
16	0,1	15,9	3,3	2,8	40,0	70	7,6
17	0,1	15,1	3,4	3,1	39,5	63	3,7
18	0,1	15,0	3,3	3,3	45,9	74	2,8
19	0,1	30,2	5,9	4,3	102	166	5,3
20	0,1	9,3	5,8	1,8	34,1	84	2,2
21	0,1	42,6	8,1	3,2	104	227	1,4
22	0,1	19,7	3,2	2,6	47,5	106	2,3

[2]) Zweimal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

IV. Elektrolyt $NaHCO_3$ 0,41 molar. Die Lösung ist nach der Elektrolyse und Ansäuern mit Permanganat titriert worden. Der gefundene Wert für Sauerstoff dürfte größtenteils $s_1 = H_2O_2$ entsprechen.

Tabelle 4.

Anode (Nickel) im Gasraum, Stromstärke 60 mA, Lösungsmenge 200 ccm, Temp. 10° C, Druck ca. 10 Torr, das Kathodengas wird abgesaugt.

Vers. Nr.	o_c	H_2O_2 $S = s_1$	Knallgas a	H_2 b	CO_2	S_L	Anmerkung
1	4,3	11,9	25,7	27,6	31,4	6,2	
2	0,9	4,8	9,8	10,6	16,8	1.4	
3	5,3	15,3	30,6	26,7	50,1	3,3	
4	4,2	13,7	15,7	22,6	38,7	1,8	
5	4,2	13,4	24,5	23,8	42,0	2,7	
6	8 2	19,0	67,0	30,3	70,2	4,3	
7	6,2	18,0	38,0	29,5	66,7	3,0	
8	12,5	25,7	58,0	32,0	97	3,2	
9	2,0	7,2	7,4	14,8	24,1	2,2	
10	16,5	23,2	129	20 2	90	3,4	
11	6,5	15,1*)	73	25,9	–	4,5	} 2n-H_2SO_4; zur Kontrolle
12	6,4	17,9*)	65,2	28,2	–	2,6	} in die Versuchsreihe ein-
13	6,0	15,5*)	73	23,7	–	2,3	} geschaltet. *) $S = s_1 + s_2 + s_3$
14	3,9	13,4	8,9	22,6	57,9	1,8	$NaHCO_3$ 0,9 molar

Allgemeines.

1. *Fehler für die S_L-Zahlenwerte.* a) KOH-Lösungen. Die hier vorgelegten Ausführungen enthalten als Grundtatsache die Erkenntnis, daß sich bei der G. E. ein Fehlbetrag an Sauerstoff ergibt. Seine Menge im Elektrolyten ist in keinem Fall bestimmt worden; der dadurch entstandene Fehler ist nicht merkbar. Die G. E. wird bei 10 Torr Druck gemacht, der Sauerstoffpartialdruck beträgt dann etwa 3 Torr. Die in 200 ccm (Temp. 10° C) bei diesem Druck im Gleichgewicht (das sicher nicht erreicht wird) gelöste Menge ist demnach gering. Gleiches gilt für die zurückgehaltene Menge in den Ausfriergefäßen. Meßfehler eliminieren sich, da ja nur relative Werte zu berücksichtigen sind. Die in den Versuchen selbst liegenden Schwankungen sind größer als die möglichen Fehler in S_L, die etwa $\pm$ 0,5 betragen dürften. Davon abgesehen, sprechen die für S_L aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten gegen alle nicht die Elektrolyse direkt betreffenden Umstände, in denen sich ein Fehlbetrag ergeben könnte.

b) H_2SO_4-Lösungen. Zufolge der Reduktion gebildeter Oxydationsprodukte kommt hier ein zusätzlicher Fehler dazu, sobald das Gas an der Kathode abgesaugt wird. Das Ausmaß der Reduktion ist schwer abzuschätzen, doch dürfte man hier mit $\pm$ 0,6-Fehler rechnen.

2. *Auswertung der Versuchsergebnisse,* Anode im Gasraum. Ist V die gesamt geförderte Gasmenge, so beträgt

$$(O_2) = V(\%O_2 - 1/4\,\%N_2)/100$$
$$(H_2) = V\,\%H_2/100$$
$$(H_2) + (O_2) \approx V \qquad (1)$$

a) Wird das Anoden- und Kathodengas *vereinigt* und das System analysiert, so ist die folgende Äquivalenzbedingung notwendig.[3] Es bedeutet (O_2), (H_2) die im *Gasraum* gefundene Menge ccm Sauerstoff bzw. Wasserstoff, S_1 ist die in der Lösung durch Elektrolyse hervorgerufene Menge an Oxydationsprodukten, ausgedrückt in ccm Sauerstoff, o_c, h_c sind die coulometrisch notwendigen Mengen ccm Sauerstoff bzw. Wasserstoff.

$$(O_2)+S_1+\frac{\pi}{2}h_c-\frac{(H_2)-(h_c-\pi h_c)}{2}=o_c \qquad (2)$$

Da von den in der Lösung gebildeten Oxydationsprodukten in der Anordnung (Abb. 1 u. 2) an der Kathode etwas wieder reduziert werden könnte, muß dies vorerst berücksichtigt werden; es wird ausgedrückt, daß π Bruchteile von h_c dazu verbraucht werden. Wie man sofort sieht, fällt dieser Wert heraus, und man erhält, da $h_c/2=o_c$

$$\frac{(H_2)}{2}-(O_2)=S_1 \qquad (3)$$

Die Größe des Wertes von S_1 ist von der Natur des Elektrolyten abhängig. In verdünnter Schwefelsäure z. B. bilden sich drei Oxydationsprodukte, H_2O_2 (s_1), H_2SO_5 (s_2) und $H_2S_2O_8$ (s_3), in verdünnter Kalilauge ist, wie es sich zeigt, kein mit Fe^{II}-Sulfat oder Permanganat festzustellendes Oxydationsprodukt deutlich nachweisbar.

Allgemein kann man deshalb annehmen, daß

$$S_1=S+S_L \quad \text{ccm Sauerstoff } (0^0\,C,\ 760\ Torr) \qquad (4)$$

sein wird, S_1 also aus zwei Arten von Sauerstoff enthaltenden Stoffen bestehen kann, einmal aus solchen, die mit Fe^{II}-Sulfat und Permanganat bestimmt werden können, und ferner aus solchen, bei denen dies nicht möglich ist. Erstere wollen wir wie bisher mit S, letztere mit S_L bezeichnen.

Die Notwendigkeit zur Einführung der Größe S_L hat sich bei der Verwendung von Kalilauge als Elektrolyt besonders deutlich ergeben. Hier ist in der Lösung weder eine Oxydation noch die Bildung größerer Mengen eines Oxydationsproduktes möglich, trotzdem ergibt sich nach der Glg. (3) ein positiver S_1-Wert. In diesem Falle ist $S=0$, aber $S_1=S_L$. Es ist demnach allgemein

$$S_L=\frac{(H_2)}{2}-(O_2)-S \qquad (5)$$

oder in der anderen Bezeichnungsweise (siehe folgendes)

$$S_L=b/_2+d/_4-S \qquad (6)$$

b) Wird das Gas an der eintauchenden Kathode *abgesaugt*, so ist in der Glg. (2) der Ausdruck $(h_c-\pi h_c)/2$ wegzulassen. Man erhält dann

$$S_L=o_c+\frac{(H_2)}{2}-(O_2)-S-\frac{\pi}{2}h_c \qquad (7)$$

[3] Diese Äquivalenzbedingung wäre *nicht* ohne weiteres erfüllt, wenn der Elektrolyt selbst bei der G. E. Sauerstoff (oder Wasserstoff) liefert. Das könnte z. B. der Fall sein bei gelöster Chlorsäure. Abhdlg. VI.

In dieser Gleichung ist $\pi h_c/2$ unbekannt, d. h. man weiß nicht, welcher Anteil des an der Anode gebildeten Oxydationsproduktes an der Kathode reduziert worden ist. Der Kathodenraum ist stets durch ein mehr oder weniger dichtes Diaphragma vom Anodenraum in den Versuchsanordnungen getrennt. Es sind meist sehr dünne Platindrähte verwendet worden, wodurch eine Reduktion im allgemeinen vermindert sein wird.

Nach der früher verwendeten Bezeichnungsweise, a = Knallgas, b = Wasserstoff, d = Reststickstoff, ist

$$(O_2) = \frac{1}{3}a$$

$$(H_2) = \frac{2}{3}a + b + \frac{d}{2}$$

demnach

$$S_L = o_c - S + \frac{b}{2} + \frac{d}{4} - \frac{\pi}{2}h_c \qquad (8)$$

Vernachlässigen wir im allgemeinen die beiden letzten Summanden, die sich teilweise gegenseitig kompensieren, so erhält man genügend genau

$$S_L \approx o_c + \frac{b}{2} - S. \qquad (9)$$

Ist $b = 0$, dann ist im Gasraum ein Sauerstoffüberschuß, wir setzen letzteren $b' =$ Sauerstoff, dann ist

$$S_L \approx o_c - S - b'. \qquad (10)$$

Da die Reduktion nicht berücksichtigt werden kann, wird der Wert von S_L immer etwas höher gefunden, als er tatsächlich sein müßte.

3. *Der in der Lösung festgehaltene coulometrisch freigemachte Sauerstoff S_L.* Wie man aus den Tabellen 1 – 4 sieht, ergibt sich in den untersuchten Lösungen durchwegs ein positiver Wert für S_L. Durch diese Beobachtungen war es nun klar geworden, daß bei der G. E. die *Leitung* des elektrischen Stromes über die Phasengrenze Flüssigkeit – Gasraum auf eine besondere Weise erfolgen muß, und zwar derart, daß ein Teil des coulometrisch freigemachten Sauerstoffes in der Lösung fest gebunden bleibt, seine Menge setzen wir S_L. Um den Einzelheiten weiter nachzugehen, machen wir die folgende Annahme.

Bemerkung. Die Kalilaugelösungen sind nach der Elektrolyse und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure mit Permanganat titriert worden. Der durchschnittlich so gefundene Fehler in der gesamten Lösung betrug 1 ccm Sauerstoff. Die Entfärbung erfolgt sehr langsam, die Menge ist von der Elektrolysendauer unabhängig. Die Lösung ist gegen Fe^{II}-Lösungen sowohl sauer als alkalisch ohne Einwirkung. Genannter Titer ist deshalb *nicht* beachtet.

4. *Die Einstellung eines stationären Gleichgewichtes.* Wir betrachten eine verdünnte KOH-Lösung, bei welcher, wie schon einleitend angegeben, der hypothetische Zwischenstoff $H_2O^+ \cdot OH^-$ sich bilden könnte. Es erfolgte die Einstellung eines stationären Gleichgewichtes in den durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Reaktionen:

$$H_2O^+ + OH^- \rightarrow H_2O^+ \cdot OH^- \rightarrow H_2O + OH \qquad (11)$$

In einer bestimmten Lauge ist die OH^--Konzentration konstant zu setzen. Die in [ ] angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die Oberflächenschichte (Oberfläche = Q), also auf die Kreisscheibe des Glimmfleckes.

Man hat dann

$$K = \frac{[H_2O]\,[OH]}{[H_2O^+ \cdot OH^-]} = \frac{[OH]}{[H_2O^+ \cdot OH^-]} \tag{12}$$

$$K' = \frac{[H_2O^+ \cdot OH^-]}{[H_2O^+]\,[OH^-]} \tag{13}$$

$$K'' = \frac{[OH]}{[H_2O^+]\,[OH^-]} = \frac{[OH]}{[H_2O^+]} \tag{14}$$

Wenn I die Stromstärke bedeutet, so ist zu setzen

$$[H_2O^+ \cdot OH^-] = K' \frac{I}{Q}\,[OH^-] = K'''I/Q \tag{15}$$

Die *Sauerstoffentwicklung* erfolgte über das in Glg. (14) ausgedrückte stationäre Gleichgewicht; in dem Maße, wie an der Oberfläche durch zuwandernde H_2O^+-Ionen entsprechender Stromstärke sich die H_2O^+-Konzentration erhöht, wird OH (im weiteren also Sauerstoff) gebildet.

Das Maß für den in der Elektrolytlösung festgehaltenen coulometrisch *quasi* freigemachten Sauerstoff ist durch die Größe $[H_2O^+ \cdot OH^-]$ gegeben. In der *Lösung* des Elektrolyten wird die Menge dieses Zwischenstoffes [wir setzen $[H_2O^+ \cdot OH^-] = \text{prop.}\,(H_2O^+ \cdot OH^-)_{\text{Lösg.}}$]

$$(H_2O^+ \cdot OH^-)_{\text{Lösg.}} = 4\,(S_L) \tag{16}$$

betragen. (S_L) = Mol/Liter Sauerstoff.

Im Durchschnitt beträgt in den drei untersuchten Elektrolyten die gebundene OH-Menge $4\,(S_L) = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter. Im nachstehenden werden diesen Ausführungen entsprechende Folgerungen experimentell geprüft.

5. *Unabhängigkeit von S_L von den angewendeten Coulomb.* Der in der Lösung festgehaltene coulometrisch quasi in Freiheit gesetzte Sauerstoff kann demnach höchstens den Wert $S_L = o_c$ haben. Nach den Ausführungen Glg. (10) aber wird $S_L < o_c$ sein, so daß höchstens zu Anfang der Elektrolyse die Gleichung bestehen kann. Je länger die Elektrolyse läuft, um so größer wird der Unterschied $o_c - S_L$. Es ist deshalb notwendig, daß der experimentell für S_L gefundene Wert der Ungleichung genügt. Sie wird tatsächlich von allen in den Tabellen angegebenen Versuchen erfüllt.

Es ist zu erwarten, daß sich die für das Bestehen der Elektrolyse notwendigen Bedingungen, sagen wir, gleich zu Beginn derselben einstellen werden. Es muß dann S_L praktisch von den angewendeten Coulomb, also von o_c unabhängig sein. Auch dies ist in den Tabellen abzulesen.

Wenn man also die Elektrolyse recht kurze Zeit laufen läßt, so müßte sich schon in dieser der normale S_L-Wert ergeben. Aus experimentellen Gründen sind Kurzversuche so gemacht worden, daß von zwei hintereinander mit stets frischen Elektrolytlösungen gemachten Elektrolysen die

Elektrodengase in derselben Bürette gesammelt wurden und in beiden Versuchen die *gleiche* niedrige Coulombzahl aufgewendet worden ist. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse derartiger Versuche zu finden, die mit einem • bezeichnet sind. Tatsächlich sieht man, daß sich die so ergebenden Werte für S_L nicht besonders von den anderen unterscheiden.

Jedenfalls kann man feststellen, daß schon bei niedriger Coulombzahl sich ein stationäres Gleichgewicht (etwa in Glg. [14] ausgedrückt) einstellt, demnach die Unabhängigkeit von S_L von der angegebenen Coulombzahl im weiteren Bereiche bestehen wird.

Bemerkung. Wie aus der Glg. (4) folgt, ist in Kalilauge $S=0$, und in der Versuchsanordnung Abb. rechts a) beträgt $S_L \approx$ b 2. Wird S_L schon nach kurzer Zeit konstant, so wird im gleichen Zeitabschnitt $\Delta b/\Delta o_c = 0$. Es hört demnach in diesem Zeitraum im Raume der G. E. die H_2-Entwicklung auf und es bildet sich nur polares und apolares Knallgas. In der Versuchsanordnung Abb. rechts b) ist jedoch $\Delta b/\Delta o_c = 1$, d. h. es wird nur Sauerstoff neben apolarem Knallgas entwickelt.

6. *Die Beständigkeit des Zwischenstoffes.* Es ist zu erwarten, daß der hypothetisch angenommene Zwischenstoff $H_2O^+ \cdot OH^-$ auch *nach Unterbrechung* der Elektrolyse bestehen wird. Ist dies der Fall, so müßte eine zweite gleich oder nach einiger Zeit anschließende Elektrolyse mit *derselben* Elektrolytlösung einen kleineren S_L-Wert geben. Ist demnach S_L im ersten S_L^x beim gleich folgenden Versuch gefunden, so folgt $S_L > S_L^x$. Diese Erwartung hat sich bestätigt (Tabelle 1). In dem mit * bezeichneten Versuch ist die Lösung des vorhergegangenen verwendet, es bedeutet **, ***, daß noch ein zweiter und dritter Versuch mit der gleichen Lösung gemacht worden ist.

In einigen Versuchsreihen ist zuerst die Elektrolyse im Vakuum gemacht, wobei die Gase abgesaugt wurden. Nach Verlauf von einer viertel bis zu einer halben Stunde ist gegen die Pumpe abgesperrt worden und nach Einschaltung des Cu-Coulometers gleich anschließend die nun messend beobachtete Elektrolyse gemacht. Ein so ausgeführter Versuch muß einen niedrigen S_L-Wert geben, was auch gefunden wurde. In der Tabelle 1 ist die Nummer des Versuches, in der beschriebenen Art ausgeführt, eingeklammert. Einengen der Lösung oder fast vollständiges Eindampfen in einer Platinschale scheint die Wirksamkeit des Zwischenstoffes nur wenig zu verändern. Siehe Versuchsfolge 31, 32, Tabelle 1.

Jedenfalls zeigen diese Untersuchungen, daß der fragliche Zwischenstoff sehr beständig sein wird.

7. *S_L in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration.* Aus der angegebenen Gleichung folgt, wegen

$$4(S_L) = (H_2O^+ \cdot OH^-)_{Lösg.} = \text{prop } [OH] \cdot \frac{I}{Q}$$

daß S_L umso größer sein müßte, je größer die OH^--Konzentration ist.

Aus der Tabelle 1 ergibt sich aus vergleichbaren Versuchsreihen, d. h. in Lösungen *gleicher* Herkunft im Mittel:

	1n-Kalilauge	2n-Kalilauge	3n-Kalilauge
S_L	5,3	12,3	–
	–	2,9	3,3
	–	7,8	12,0

Man sieht die Forderung erfüllt. In dieser Zusammenstellung bemerkt man, daß die Versuche an Laugen bestimmter Konzentration nicht streng reproduzierbar sind.

8. *Abhängigkeit von S_L von der Elektrolytmenge.* Im Verlaufe der Elektrolyse stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein, d. h. die Konzentration an S_L erreicht einen bestimmten maximalen Wert. Es ist nun erforderlich, daß die für das Bestehen der Elektrolyse notwendige S_L-Konzentration durch eine um so kleinere Menge erreicht wird, je kleiner die Elektrolytmenge ist. Von dieser also müßte der S_L-Wert abhängen.

	1n-KOH			2n-KOH	
Lösungsmenge in ccm	200	300	100	200	50
Mittelwert S_L	5,3	(5,4)	3,3	7,8	3,0 (1 Messung)

9. *Stromdichte und S_L.* Nach der Glg. 5 folgt unmittelbar

$$S_L = \text{prop. } I/Q$$

wonach also S_L von der Stromdichte abhängt. Diese ist durch die Ausdehnung des Glimmfleckes auf der Elektrolytlösung bestimmt. In der Abhdlg. XIII ist gezeigt worden, daß die Stromdichte an der Phasengrenze stets gleichbleibt, also innerhalb gewisser Stromstärken von dieser fast unabhängig ist. Damit ist, wie aus den Versuchen 49, 50 und 51 der Tabelle 1 ersichtlich, die Unabhängigkeit von S_L von der Stromstärke (Bereich 1 : 3) verständlich.

10. *Schwefelsäure als Elektrolyt.* Wie schon im Abschnitt 3 erwähnt, ist es bemerkenswert, daß sich hier, gleichwie in der Kalilauge, ein S_L ergibt, vor allem deshalb, weil in verdünnter Schwefelsäure bei der G. E. viel kompliziertere Vorgänge auftreten. Es sieht demnach so aus, als ob der Mechanismus der Stromleitung von diesen unabhängig wäre, was eigentlich zu erwarten ist.

Wie in der Lauge, ist auch in diesem Elektrolyten S_L von der aufgewendeten Coulombzahl unabhängig. Es ist kein Zweifel, daß auch hier ein gleiches Verhalten bestehen wird, wie es für die Lauge in Abschnitt 6, 7 und 8 angegeben ist. Eine Prüfung desselben ist natürlich wesentlich schwieriger, da die gleichzeitige Bildung dreier Oxydationsprodukte zu berücksichtigen wäre, deren Konzentration zufolge gegenseitiger Einwirkung nicht konstant bleibt.

Zu bemerken ist, daß hier keine Abhängigkeit des S_L-Wertes von der Konzentration besteht.

11. *Das System 2n-H_2SO_4 – HCl.* Wie in der Abhdlg. VII ausgeführt, vermag schon ein geringer Gehalt an Chlorwasserstoffsäure in 2n-Schwefelsäure die Ausbeute an Oxydationsprodukten sehr erheblich zurückzudrängen. Es war nun nicht ohne Interesse, zu sehen, ob dieses auffallende Verhalten sich etwa in einer erheblichen Änderung des S_L-Wertes ausdrückt. Versuche dieser Art sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Vergleicht man dazu einige dazu geeignete Beobachtungsreihen 28 – 37 (Tabelle 2) und 14 – 22 (Tabelle 3), so findet man im Mittel bei Gegenwart von 0,1n-HCl

$S_L = 5{,}0$, während HCl-freie Lösung $S_L = 6{,}4$ ergibt. Der Unterschied ist also, wenn überhaupt reell[4], klein.

Durch diese Feststellung ist der Rückgang der Oxydation nicht verständlicher geworden. Man kann nun auch hier wieder erkennen, daß zwischen Stromleitung und den chemischen Vorgängen im Elektrolyten kein unmittelbar ersichtlicher Zusammenhang besteht.

Nach den Ausführungen in Abhdlg. XIII stellt sich mit der Zeit ein konstanter, bestimmter S-Wert ein, damit auch ein konstanter H_2O_2-Wert; da S_L ebenfalls nach einiger Zeit konstant wird, ist die Ableitung eines Zusammenhanges bezüglich Bildung von H_2O_2 und S_L nicht möglich. In den Tabellen 2 und 3 sind Werte für H_2O_2 angegeben, die für einen Zeitpunkt gelten, da noch nicht der konstante S-Wert erreicht ist. Hier sieht man, namentlich in der Tabelle 3, als ob zwischen H_2O_2 und S_L ein Zusammenhang bestünde, doch möchten wir diesbezüglich noch keine endgültige Feststellung treffen.

12. *S_L und die polare Oxydation.* In der Abhdlg. XII ist die polare Oxydation in einer Schwefelsäurelösung durch die Glg. $S = \alpha o_c + b/2$ ausgedrückt worden. Es wird damit gesagt, daß der Bruchteil α des coulometrisch entwickelten Sauerstoffes zur Oxydation verwendet worden ist. Diese Gleichung ist indessen unkorrekt im Falle, daß sich Sauerstoff im Gasraum befindet (was bei Schwefelsäure als Elektrolyt und Anode im Gasraum stets der Fall ist), denn man kann nicht entscheiden, ob der polare oder apolare Sauerstoff oxydiert[5]. Obgleich es sicher ist, daß polarer Sauerstoff oxydiert, so ist ein prozentueller Anteil daran nicht bestimmbar. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, anzugeben, welchen Bruchteil S_L von der polaren Oxydation ausmacht.

13. *Elektrolyt-Natriumhydrocarbonat.* Zwischen den zwei bezüglich H-Ionenkonzentrationen extrem liegenden KOH- und H_2SO_4-Lösungen befindlich, ist noch genannter Elektrolyt untersucht worden. Wie man aus den in der Tabelle 4 enthaltenden Werten sieht, ist S_L auch hier durchwegs *positiv*.

Das Verhalten dieses Elektrolyten ist deshalb beachtenswert, weil neben der S_L-Bildung noch *zwei* weitere Reaktionen in starkem Ausmaße auftreten. Die Oxydation in der 0,1n-$NaHCO_3$-Lösung ist bei gleicher (noch niedriger) Coulombzahl *größer* als in einer 2n-H_2SO_4-Lösung, wobei noch die bedeutende Kohlendioxydentwicklung zusätzlich hinzukommt. Trotzdem ist der S_L-Wert ungefähr in beiden Fällen gleich, dies ist durch besondere Versuche 11 – 13 noch geprüft.

---

[4] Es ist möglich, daß mit der Verringerung von S_L durch HCl die *Erhöhung* des Kathodenfalles in einer 2n-H_2SO_4 um etwa 70 Volt zusammenhängt. Abhdlg. VIII.

[5] Das sieht man übrigens sofort, sobald man die Gleichung richtig schreibt. Wenn nämlich αo_c des polaren Sauerstoffs oxydiert haben, dann ist der Rest $(1-\alpha)o_c$ als Sauerstoff in den Gasraum übergegangen, dadurch ist der Betrag b der im Gas befindlichen Wasserstoffmenge um den Wert $2\,(1-\alpha)o_c$ zu erhöhen. Demnach ist

$$S = \alpha o_c + [b + 2(1-\alpha)o_c]/2$$

α fällt also heraus.

14. *Das gesamte entwickelte Volumen V und S_L.* Ein besonderes Kennzeichen der chemischen Vorgänge bei der G. E. ist die große Menge des apolar entwickelten Knallgases. Wie schon wiederholt hingewiesen, ist diese von Versuch zu Versuch auch bei Einhaltung aller merkbaren experimentellen Bedingungen starken Schwankungen unterworfen. Die Knallgasbildung ist u. a. sicher von dem momentanen Zustand der Glasoberfläche und der im Gasraum befindlichen Metallanode abhängig. Diese hat nicht immer die gleiche Temperatur, da sie viele Feinheiten der Glimmentladung ändern. Das gebildete Knallgas kann zum Teil an der Glimmentladung explodieren, wenn es eine bestimmte Konzentration erreicht hat, die von der Geschwindigkeit des Abpumpens (das nur zeitweise erfolgt) abhängt[6].

Es ist deshalb zu erwarten, daß die Feststellung eines Zusammenhanges V und S_L nicht mit Sicherheit zu treffen ist. Tatsächlich zeigt eine übersichtliche Zusammenstellung der Werte V/o_c und S_L, daß die Schwankungen beider unzusammenhängend sind.

Diese Feststellung ist von Bedeutung, da im allgemeinen sonst der Zusammenhang besteht: Je größer das Ausmaß des in der Lösung während der Elektrolyse vor sich gehenden *chemischen Vorgangs* ist, um so geringer ist die gleichzeitig gebildete Menge Knallgas.

Ist S_L von der Knallgasmenge unabhängig, so muß dies noch besonders deutlich zum Ausdruck kommen, wenn eine Vermehrung der „Wand" vorgenommen wird. In diesem Falle steigt bekanntlich erstere sehr stark (Abhdlg. V und IX), und man sieht (Versuch 11 bis 16, Tabelle 2), daß tatsächlich keine besonderen Änderungen an S_L zu bemerken sind.

Es wäre also die Einstellung des Zustandes in der Lösung, der für den Stromtransport notwendig ist, auch von dieser Seite beleuchtet, *unabhängig von dem chemischen Geschehen* während der Elektrolyse.

15. *Die Wärmetönung der in Betracht kommenden Reaktion.* Es ist zu untersuchen, ob z. B. die Reaktion $H_2O^+ + OH^- = H_2O^+ \cdot OH^-$ auch wirklich eintreten kann. Die folgenden Teilvorgänge sind zu berücksichtigen:

$$\text{a)}\quad H_2O^+_{hyd} + OH^-_{hyd} = H_2O^+ \cdot OH^-_{gel} + w$$
$$\text{b)}\quad H_2O_{Gas} = H_2O^+_{Gas} + e + w_1$$
$$\text{c)}\quad H_2O^+_{Gas} = H_2O^+_{gel} + w_2$$
$$\text{d)}\quad H_2O^+_{gel} + \text{Wasser} = H_2O^+_{hyd} + w_3$$
$$\text{e)}\quad M^+_{fest} + e = M_{fest} + w_4$$

Daraus findet man für den im System der G. E. ablaufenden Vorgang

$$M^+_{fest} + H_2O_{Gas} + \text{Wasser} + OH^-_{hyd} = H_2O^+ \cdot OH^-_{gel} + M_{fest} + w + w_1 + w_2 + w_3 + w_4 \qquad (17)$$

[6] Die Explosion selbst kann man beobachten. Verwendet man als Elektrolyt 2n-H_2SO_4 + 0,1n-HCl und als Gaselektrode einen Kupferstab, so ist die Glimmentladung grün gefärbt. Die Explosion des Knallgases bemerkt man nun an der zeitweisen raschen Ausbreitung der Färbung über dem Raum der Glimmentladung, ihre zeitliche Aufeinanderfolge ist ganz unregelmäßig.

In a) setzen wir $w = 114$ kcal, entsprechend der *Dissoziationswärme* einer starken Base. b) Die *Ionisationsenergie* für eine H_2O-Molekel beträgt 13,2 Volt, also $w_1 = -304$ kcal. c) Als *Lösungswärme* kann ein Wert von $w_2 = 5$ kcal angenommen werden. d) Die *Hydratationswärme* der Molekel $H_2O^+_{gel}$ ist anscheinend genügend genau abzuschätzen. Nach *G. Briegleb*[7] beträgt sie für H^+ und H_3O^+ der Reihe nach 277 und 93 kcal, für H_2O^+ wählen wir einen dazwischen liegenden Wert $w_3 = 180$ kcal[8]. e) Die *Elektronenablösearbeit* für ein festes Metall ist 4,5 Volt, $w_4 = 103$ kcal. Daraus findet man für den im System der G. E. ablaufenden Vorgang

$$M^+_{fest} + H_2O_{Gas} + Wasser + OH^-_{hyd} = H_2O \cdot OH^-_{gel} + M_{fest} + 93 \text{ kcal} \quad (1)$$

Dem absoluten Betrage nach ist diese Zahl sicher ungenau, aber der hochliegende Wert schließt die Möglichkeit des Vorganges nach der Glg. 17 *nicht* aus.

Zusammenfassung.

Bei der G. E. verdünnter Kalilauge, Schwefelsäure oder Natriumbikarbonat wird ein Teil des coulometrisch freigemachten Sauerstoffs nur *quasi* freigemacht. Er entzieht sich der Bestimmung nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Dieses Festhalten des Sauerstoffs in der Lösung erfolgt deshalb, weil die *Leitung des elektrischen Stromes* durch die Phasengrenze Flüssigkeit – Gas auf eine besondere Art erfolgt. Es wird die Annahme gemacht, daß von der Glimmlichtseite her H_2O^+-Ionen zur negativen Flüssigkeitsoberfläche wandern und sich hier mit den OH^--Ionen, HSO_4^--Ionen etc. zum Zwischenstoff, z. B. $H_2O^+ \cdot OH^-$ vereinigen. Diesem Vorgange zufolge geht die weitere Stromleitung über das sich einstellende stationäre Gleichgewicht $K = OH/H_2O^+$, in dem die H_2O^+-Ionen, der Stromstärke entsprechend zuwandernd, OH, also Sauerstoff, ständig freimachen. Dieser Zwischenstoff, dessen Menge $(S_L) = 5{,}10^{-3}$ Mol/L in den untersuchten Lösungen ungefähr gleich hoch ist, erweist sich als sehr beständig. Zur Stützung der gemachten Annahme sind einige experimentelle Prüfungen angegeben.

---

[7] Naturwiss. **30**, 468 (1942).

[8] Zwischen H^+ und H_3O^+ beträgt der Unterschied 2 H-Atome, auf 1 H-Atom kommt der Energieunterschied 92 kcal, so daß die H_2O^--Hydratationswärme $93 + 92 = 185$ kcal betragen würde. Einen weiteren Schätzungswert für den Energieunterschied geben folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} OH + H^+ &= H_2O^+ + w \\ H_2O &= H_2O^+ + e + w_1 \qquad w_1 = -304 \text{ kcal} \\ H_2O &= H + OH + w_2 \qquad w_2 = -115 \text{ kcal} \\ H &= H^+ + e + w_3 \qquad w_3 = -310 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Man findet für OH die *Protonenaffinität* $w = 121$ kcal, diese beträgt für H_2O 184 kcal, so daß auf 1 H-Atom 63 kcal kommen. Dieser Wert ist mit dem obigen, aus der Hydratationswärme sich ergebenden, nicht übereinstimmend, doch ist, was maßgebend ist, der absolute Wert hoch. Der mittlere Wert ist gleich 78 kcal.

Über das Kleben anorganischer Bindemittel und die Plastizität des Tons.

Von **K. Endell** † und **U. Hofmann***.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Neben den im täglichen Leben ständig gebrauchten organischen Bindern und Leimen gibt es auch in der anorganischen Chemie wichtige Bindemittel. Dazu gehören die mit Wasser angefeuchteten *Tone*, der mit Wasser erhärtende *Zement, Kalk* und *Gips* sowie die meist wasserhaltigen anorganischen *Kitte*, z. B. auf der Basis von Wasserglas mit Feldspat, Zinkoxyd, Kalziumkarbonat und anderen Stoffen. Die gesamte Technik der Keramik, der Formsande in den Gießereien, der Mörtel sowie des Betons beruht auf den Festigkeitseigenschaften, die diese Bindemittel entwickeln.

Die Ursachen des Klebens und Bindens.

Die Ursachen des Klebens und Bindens dürften wohl im wesentlichen in den bereits bekannten Strukturen und Kräften der chemischen Verbindungen zu sehen sein.

Feste Körper kleben zusammen, wenn sich ihre Oberflächen in beträchtlichem Umfange mit Abständen berühren, die den Abständen der Atome oder Moleküle im Innern der Körper ähnlich sind, und wenn dann zwischen den Atomen oder Molekülen beider Oberflächen genügend starke Kräfte wirksam werden. Die Stärke dieser Kräfte und die Größe der Berührungsfläche bestimmt die Festigkeit der Bindung.

Die *Kräfte in der Berührungsfläche* werden meist von bekannter Natur sein.

Bei Körpern aus Molekülen, wie sie besonders bei den organischen

---

* Prof. Dr. *Kurd Endell*, der wesentliche Gedanken und die experimentellen Unterlagen zu dieser Arbeit beitrug, hat die Fertigstellung nicht mehr erlebt. So beschließt diese Veröffentlichung eine lange und schöne Zeit der Zusammenarbeit, an die ich dankbar zurückdenke. Eine vorläufige Mitteilung von *K. Endell* und *U. Hofmann* erschien in: „Beiträge zur Theorie des Haftens, Klebens und Bindens." Forsch. und Lehranstalt f. d. Buchgewerbe, Leipzig, Januar 1945.

Verbindungen vorliegen, sind es die zwischenmolekularen Kräfte, die an der Berührungsfläche ähnlich wie im Innern der Körper wirken.

Bei Körpern aus Ionen, wie sie besonders bei den Salzen vorliegen, dürften es die *Coulomb*schen Kräfte der Ionenladungen sein.

Bei Metallen beruht das Zusammenhaften wahrscheinlich darauf, daß bei der Berührung der Oberflächen zweier Metallstücke das Elektronengas beider Stücke zusammenfließt, so daß der Zustand an der Trennfläche dem in Innern der Metallstücke ähnlich wird.

Auch homöopolare Atombindungen können von einem zum andern Körper über die Berührungsfläche geknüpft werden, aber wohl nur bei erhöhter Temperatur, wie bei der Härtung von Kunstharzen. Diese Vorgänge gehören dann aber nicht mehr zum Begriff des Klebens im eigentlichen Sinne.

Diese Gedanken gelten für den Fall, daß der chemische Zustand der Oberfläche nicht verschieden ist von dem des Innern. Es gibt aber auch Fälle, wo der feste Körper eine Oberflächenschicht besonderer Art hat, die das Zusammenkleben wesentlich beeinflußt. Dieser Fall gilt z. B. für die Tone mit den austauschfähigen Kationen in ihrer Oberfläche.

Die *Berührung der Oberflächen* zweier fester Körper wird meist sehr wenig vollkommen sein. Denn infolge der Unebenheiten in der Oberfläche, die u. a. das Elektronenmikroskop[1] besonders gut hat erkennen lassen, wird eine Annäherung auf atomare Abstände nur an wenigen Punkten erfolgen, wenn die Körper nicht leicht verformbar sind. Dies ist wohl auch einer der Gründe, warum Metalle an Kontakten meist nicht zusammenkleben, obwohl die Elektronen durch die Berührungsstellen fließen.

Um ein Zusammenkleben zu erreichen, füllt man deswegen oft den Zwischenraum zwischen beiden Körpern mit einem Binder oder Leim aus.

Dieser Binder muß:

1. sich den Oberflächen gut anschmiegen,
2. durch starke Kräfte an diesen anhaften,
3. selbst im Innern fest zusammenhalten.

Das gute Anschmiegen kann dadurch erreicht werden, daß die festen Teilchen des Binders sich erst während des Abbindens aus einer flüssigen Phase ausscheiden, da sie dann ihre Oberflächen so ausgestalten können, daß beste Berührung erreicht wird. Das ist z. B. beim *Einbinden mit Zement, Kalk, Gips und Kitten* der Fall. Über die Kräfte an den Berührungsflächen dieser Binder kann im einzelnen nichts Genaueres gesagt werden. Doch scheint es verständlich, daß bei der Festigkeit der Kräfte zwischen den Ionen im Innern der neu ausgeschiedenen Kristalle und ihrer polaren Natur auch die Ionen an den Berührungsflächen starke Haftkräfte ausüben.

Eine ähnlich vollkommene Berührung kann zustande kommen, wenn ein oberflächliches Schmelzen zwischen den festen Körpern erfolgt, wie beim *Sintern*. Doch handelt es sich hier nicht mehr um ein Einbinden oder Kleben im eigentlichen Sinne.

[1] Vgl. *B.* von *Borries*, Stahl und Eisen **61**, 725 (1941); *H. Mahl*, Korrosion und Metallschutz **17** (1941) u. a. O. *P. A. Thiessen*, Vortrag im K. W. I. phys. Chem., Dahlem, November 1944.

Das gute Anschmiegen des Binders wird auch dann möglich, wenn seine Teilchen kolloide Größe besitzen und als dünne Plättchen oder Fäden biegsam sind. Fadengestalt der Moleküle liegt bei vielen organischen Leimen vor. Plättchengestalt finden wir besonders bei den *Tonen*. Die kolloide Größe der Teilchen begünstigt auch den Zusammenhalt im Innern des Binders, da dann die Oberfläche der Teilchen mit ihren Kräften groß wird und die Einzelteilchen fest miteinander zusammenhalten. Endlich gibt die kolloide Größe die Möglichkeit, den Binder sparsam in dünner Schicht und innig in der einzubindenden Masse zu verteilen.

Die Plastizität und Grünfestigkeit der Tone.

Ein Sonderfall ist das Einbinden im *feuchten Zustand*, wobei Wasser zwischen den festen Teilchen eingelagert ist. Dieses Einbinden bewirkt die Plastizität keramischer Massen und den Zusammenhalt der Gießereisande. Die oft beträchtliche Festigkeit im feuchten Zustand wird als *Grünfestigkeit* bezeichnet. Sie hat auch bei Beton, Mörtel u. a. eine beschränkte Bedeutung für die Festigkeit der noch feuchten Mischung vor dem eigentlichen Abbinden.

Über die Grünfestigkeit der Tone und tonhaltigen Massen liegt ein beträchtliches experimentelles Material vor, von dem hier einige wichtige Beispiele gebracht werden sollen:

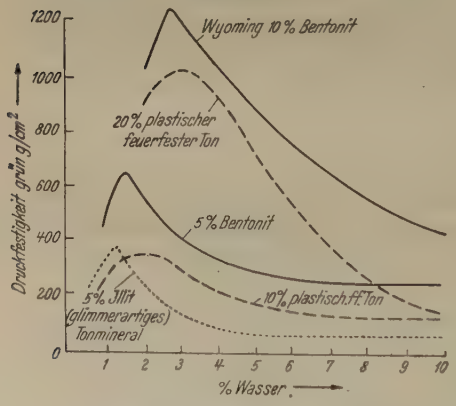


Abb. 1. *Wirkung des Wassergehaltes und des Tonminerals auf die Grünfestigkeit von synthetischen Ton-Sand-Mischungen* (*Morey* und *Taylor* 1941). Mittelkörniger gewaschener Sand (AFA 63, etwa Spergauer Silbersand entsprechend, Korndurchmesser im Mittel 0,2 mm).

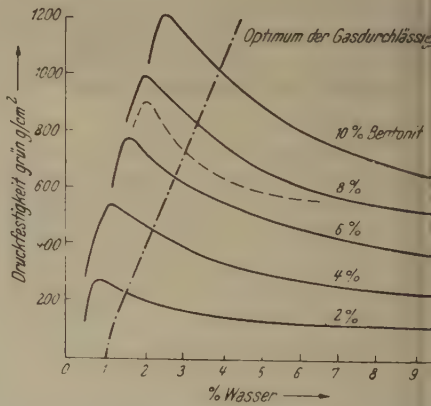


Abb. 2. *Abhängigkeit der Grünfestigkeit synthetischer Formsande vom Bentonit- und Wassergehalt* (*Morey* und *Taylor* 1941). Mittelkörniger gewaschener Sand (AFA 63, etwa Spergauer Silbersand entsprechend) und Wyoming-Bentonit (Na-Bentonit). — — — — 6% Deutscher hochquellfähiger Bentonit.

Ihre Ursache sind bei Formsanden und keramischen Massen die kolloiden Teilchen des Tons, oder genauer, die *Kristalle der Tonmineralien*, die zwischen den Körnern des Sandes oder anderer einzubindender Stoffe als Binder liegen und kolloide Größe besitzen.

Morey und *Taylor*[2] haben gezeigt, daß die Grünfestigkeit von Gießereisanden zunächst mit dem Wassergehalt rasch zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder abzunehmen (Abb. 1). Dasselbe zeigt Abb. 2 noch einmal besonders für den technisch wichtigen Fall, daß dem Sand als Tonbeigabe Bentonit zugemischt wurde.

Abb. 1 zeigt deutliche Unterschiede in der Festigkeit beim Zusatz verschiedener Tonminerale. Die größte Festigkeit gibt der Bentonit mit dem Mineral Montmorillonit. Schwächer wirkt glimmerartiges Tonmineral, und die geringste Festigkeit gibt feuerfester Ton, der vorwiegend das Mineral Kaolinit enthält[3].

Dieselbe Reihenfolge der Minerale ergibt sich für das Kationenaustauschvermögen. Die Menge dieser austauschfähigen Kationen beträgt in mval pro 100 g beim Bentonit rund 100, beim glimmerartigen Tonmineral etwa 30 und beim feuerfesten Ton etwa 13. Die Festigkeit der Ton-Sand-Mischung nimmt also mit der Menge der austauschfähigen Kationen zu.

Hierauf ist schon wiederholt hingewiesen worden, und zwar wohl zuerst von *R. E. Grim*[4]. Dasselbe zeigt in Abb. 3 die Überlegenheit des Bentonits über den Hettenleidelheimer Ton[5]. Sehr eindrucksvoll wirkt der von *K. Endell*[6] gegebene Vergleich von 20 natürlichen Formsanden, bei dem sich ein deutlicher Anstieg der Grünfestigkeit mit dem *S*-Wert des Formsandes heraushebt (Abb. 4). — Der *S*-Wert ist die Summe der austauschfähigen basenbildenden Kationen in mval pro 100 g und stimmt normalerweise praktisch mit der Gesamtsumme aller austauschfähigen

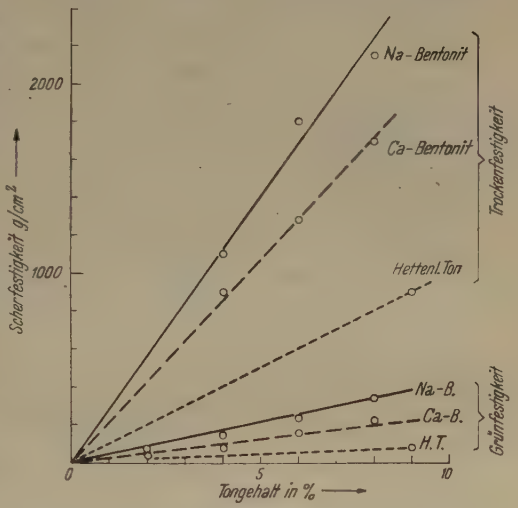


Abb. 3. *Abhängigkeit der Scherfestigkeit vom Tongehalt im grünen und trockenen Zustand bei Mischungen von Spergauer Silbersand mit Bentonit und Hettenleidelheimer Ton* (*K. Endell* 1940). Wassergehalt rund 60–70%, bezogen auf den trockenen Ton.

	S-Wert*)	
Hettenleidelheimer Ton	9 Ca	3 Mg
Ca-Bentonit	60 Ca	40 Mg
Na-Bentonit	40 Na	neben 60 Ca und Mg

*) *S*-Wert = Summe der austauschfähigen basenbildenden Kationen in mval/100 g trockenem Ton.

---

[2] *R. E. Morey* und *G. F. Taylor*, Trans. Am. Foundrymen **49**, 288 (1941).
[3] Über die Tonminerale vgl. *U. Hofmann*, Chemie **55**, 283 (1942).
[4] *R. E. Grim, R. H. Bray* und *W. F. Bradley*, Trans. Am. Foundrymen **44**, 211 (1936).
[5] *K. Endell, H. Reininger, H. Jensch* und *P. Csaki*, Die Gießerei **27**, 465, 499 (1940).
[6] *K. Endell, E. Wagner, J. Endell* und *H. Lehmann*, Die Gießerei **29**, 145, 170 (1942).

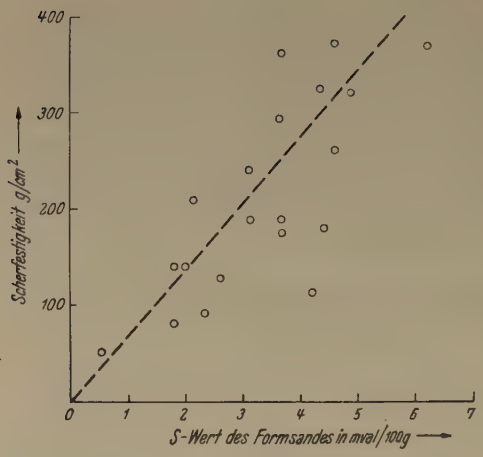


Abb. 4. *Abhängigkeit der Grünfestigkeit vom S-Wert bei 20 natürlichen Formsanden* (*K. Endell* 1942). Messung der Festigkeit bei ungefähr optimalem Wassergehalt.

Kationen überein. — Der Formsand verdankt dabei seinen S-Wert den austauschfähigen Kationen seines natürlichen Tonanteils. Der Einfluß der Kationen wird deutlich, obwohl der Tonanteil bei den einzelnen Sanden aus verschiedenen Tonmineralien bestand und obwohl die Größenverteilung und Gestalt der Sandkörner verschieden war, was natürlich auch die Festigkeit beeinflußt.

Auch die Plastizität und das Einbindevermögen der keramischen Kaoline und Tone steigt mit dem Gehalt an austauschfähigen Kationen an, wie dies *Vageler, Endell* und *Hofmann* gezeigt haben[7] (Abb. 5). Freilich ist es schwierig, die Plastizität eindeutig zu messen, doch schädigt dies nicht den groben Vergleich, der hier nur möglich ist. Besonders überzeugend wirkt, daß sich die einzelnen Gruppen der Papierkaoline, der feinkeramischen Kaoline, der

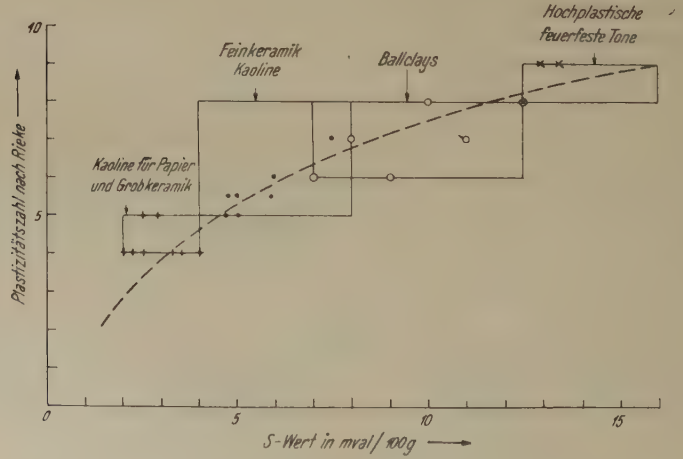


Abb. 5. *Abhängigkeit der Plastizität vom S-Wert bei keramischen Tonen* (*K. Endell* und *U. Hofmann* 1933).
+ ● Kaoline, ○ Ballclays, × hochplastische feuerfeste Tone.

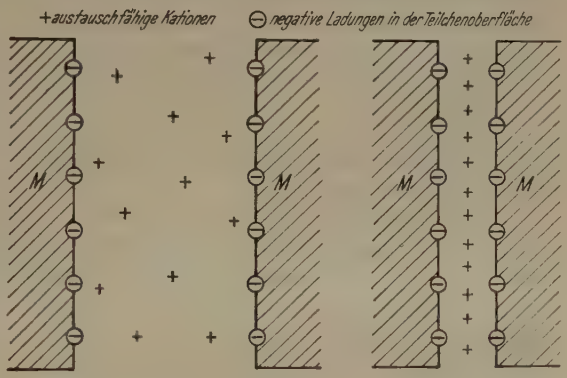
[7] *K. Endell* und *P. Vageler*, Ber. D. Keram. Ges. **13**, 377 (1932); *K. Endell, U. Hofmann* und *D. Wilm*, ebenda **14**, 407 (1933).

Ballclays und der hochplastischen feuerfesten Tone deutlich nach der Größe des *S*-Wertes ordnen.

Zur *Erklärung der Grünfestigkeit* ist es darum naheliegend, zunächst die Wirkung der austauschfähigen Kationen zu berücksichtigen, umsomehr als diese auch für das Sedimentvolumen und die Quellung der Bentonite eine sehr wichtige Rolle spielen, wie *Hofmann* und *Hausdorf*[8] auf Grund einer Anregung von *C. Wagner* zu zeigen versucht haben.

Diese austauschfähigen Kationen liegen in der dem Wasser zugänglichen Oberfläche der Tonkristalle, wozu beim Montmorillonit auch die durch die innerkristalline Quellung geöffneten Zwischenräume zwischen den Silikatschichten gehören. Sie sind an die Kristalle durch negative Ladungen in der Oberfläche gebunden. Die Ursache der negativen Ladungen kann verschiedenartig sein, z. B. wie bei den Glimmern ein Überschuß an Anionenladungen gegen die Kationenladungen in den Silikatschichten.

Wird ein Tonteilchen mit Wasser benetzt, so können die austauschfähigen Kationen in das Wasser wandern und gegen die negative Oberfläche eine mehr oder weniger diffuse elektrische Doppelschicht bilden. Kommen sich im Wasser zwei Teilchen nahe, so können sich die Doppelschichten vermischen, wie dies Abb. 6 links schematisch darstellt. Liegt wenig Wasser zwischen den Tonteilchen, so sind die Abstände zwischen den Kationen und den negativen Oberflächen gering. Mit sinkendem Abstand nehmen aber die elektrischen Kräfte zwischen den Kationen und Oberflächen zu. Diese elektrischen Kräfte streben eine geordnete Lagerung der Kationen zwischen beiden Teilchenoberflächen an (Abb. 6 rechts), während die Wärmebewegung die ungeordnete diffuse Verteilung zu erhalten sucht. Je weniger Wasser zwischen den Teilchen liegt, um so stärker werden die ordnenden Kräfte. Aus der Ordnung resultiert aber eine elektrostatische Anziehung



Viel Wasser

Diffuse ungeordnete Verteilung der Kationen.
Keine Anziehung zwischen den Bentonitteilchen.

Wenig Wasser

Geordnete Lagerung der Kationen.
Anziehung zwischen den Bentonitteilchen.

Abb. 6. *Schematische Darstellung der Verteilung der austauschfähigen Kationen zwischen zwei Tonteilchen (Montmorillonit = M) in Wasser.* Die Lokalisierung der negativen Ladung der Oberfläche in diskreten Punkten ist in der Zeichnung zunächst schematisch zu werten. Wie weit sie wirklich vorliegt, ist ungewiß.

[8] *U. Hofmann* und *A. Hausdorf,* Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).

zwischen *beiden* Teilchen, weil dann die anziehenden Kräfte zwischen den Kationen und den Silikatschichten über die abstoßenden Kräfte überwiegen. Dies zeigt auch ein einfacher Vergleich mit der Bindung der Silikatschichten im Glimmer durch die dazwischenliegenden Schichten der Kaliumionen, wenn auch dort das Wasser fehlt und die Abstände auf das niedrigste Maß beschränkt sind.

Diese Überlegung gilt sowohl für die Berührungszone zwischen zwei Tonteilchen wie auch im Falle des Montmorillonits für den Zusammenhalt der Silikatschichten miteinander im Inneren seiner Kristalle, über die Schichten des Wassers der innerkristallinen Quellung hinweg.

Werden Quarzteilchen für sich allein mit Wasser befeuchtet, so üben sie keine starken bindenden Kräfte aufeinander aus, denn die meist groben und harten Körner berühren sich nur an einzelnen Punkten. Dazu liegen in der Oberfläche keine oder nur sehr wenige austauschfähige Kationen.

Kommen aber Tonteilchen mit Quarzteilchen im Wasser in Berührung, so können die Tonteilchen infolge ihrer kolloiden Größe und ihrer Plättchengestalt einen Film bilden, der sich der Oberfläche des Quarzkornes auf einen größeren Bereich anschmiegt. In der Berührungsfläche üben nun die austauschfähigen Kationen auch auf die Oberfläche des Quarzes eine Anziehung aus.

Denn die elektrischen Kräfte zwischen den Kationen und den negativ geladenen Oberflächen können in erster Näherung durch die *Coulomb*schen Kräfte beschrieben werden. Nehmen wir an, daß auch der Quarz wenige austauschfähige Kationen und negative Ladungen in der Oberfläche besitzt, so wächst durch die Berührung mit den Tonteilchen die Menge der Kationen in der Wasserschicht zwischen beiden und damit nimmt die Anziehung der Kationenschicht auf die Quarzoberfläche zu, weil es dafür genügt, wenn in der *Coulomb*schen Gleichung

$$K = \frac{e^+ \cdot e^-}{R^2}$$

nur der Wert e^+ wächst.

Ähnliches gilt aber auch, wenn in der Oberfläche des Quarzes keine Kationen austauschfähig gebunden sind, denn es ist in ihr auf jeden Fall mit der Anwesenheit von Si-O-Dipolen zu rechnen, deren negative Pole (die O-Ionen) auch von den Kationen angezogen werden. – Ja selbst auf einen Kristall mit ganz unpolaren Atombindungen würde die Kationenschicht des Tons anziehend wirken, weil sie auf die Elektronenstruktur der Kristalloberfläche polarisierend wirken würde. So haftet ja feuchter Ton auch auf einer Diamantfläche!

Diese Einbindung des Quarzes durch den Ton ist in Abb. 7 A – C schematisch dargestellt. Unter den Bildern ist die experimentell bestimmte Festigkeit der feuchten und trockenen Massen von Quarz und Montmorillonit der Größenordnung nach angegeben. Die Zahlen zeigen deutlich, wie die Festigkeit mit der Menge der Kationen ansteigt. Sie ist zwischen Quarz allein gering, zwischen Quarz und Ton stärker und zwischen Tonteilchen am stärksten.

Daß sich Quarz und Ton überhaupt mit Wasser *benetzen*, hat ähnliche Ursachen. Beim Ton spielt dabei die Hydratation der dissoziierenden Kationen und der negativen Ladungen in der Oberfläche eine bedeutende Rolle. Dazu kommen aber auch Dipolkräfte zwischen den Wassermolekülen und der Oberfläche, vielleicht auch Wasserstoffbrücken zwischen H_2O-Molekülen und O-Ionen der Oberfläche, wie sie im Wasser selbst die Moleküle miteinander verknüpfen, und anderes mehr. Wir werden diese Kräfte als „zwischenmolekulare Kräfte" bezeichnen, wenn dieser Name auch etwas willkürlich ist. Diese Kräfte wirken auch an der Quarzoberfläche. Die in der Benetzung sich ausdrückende Haftung des Wassers an den Oberflächen und der innere Zusammenhalt des Wassers selbst würden auch ohne weitere Annahmen eine gewisse Grünfestigkeit ergeben. Es ist aber verständlich und durch den Vergleich mit dem Ton belegt, daß diese Kräfte hinter der Wirkung der dissoziierten Kationen zurücktreten, wenn solche in größerer Menge vorhanden sind (vgl. auch die Festigkeiten in Abb. 7).

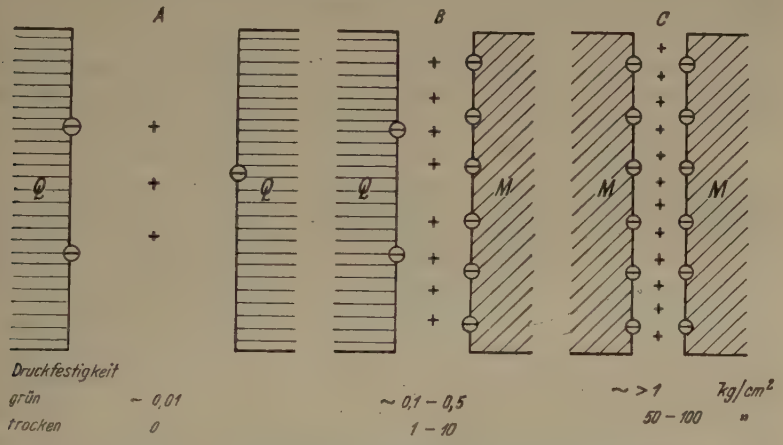


Abb. 7. *Schematische Darstellung der Einbindung von Quarz (Q) durch feuchten Ton (Montmorillonit = M).*
⊕ austauschfähige Kationen, ⊖ negative Ladungen in der Teilchenoberfläche. Die schematische Darstellung gilt in ähnlicher Weise, wenn die Quarzoberfläche keine austauschfähigen Kationen, sondern nur Dipole enthält. Dann fallen in der Abb. die Kationen des Quarzes (⊕) weg, und die ⊖ in der Quarzoberfläche gelten als die negativen Pole der dort vorhandenen Dipole.

Das in Abb. 1 und 2 dargestellte *Maximum der Grünfestigkeit* von Ton-Wasser-Sand-Mischungen läßt sich auf Grund dieser Erläuterung der elektrostatischen Anziehung folgendermaßen erklären:

Die trockene Mischung hat keine Festigkeit, weil die schwer oder gar nicht verformbaren Körner des Tons und des Quarzes sich nur an Punkten berühren. Bei Zugabe von Wasser erweicht der Ton, teilt sich in die dünnen Plättchen der Kristalle oder beim Bentonit in noch feinere Lamellen (innerkristalline Quellung) auf und wird durch das Mischen innig zwischen den Quarz verteilt. Quarz und Tonteilchen überziehen sich mit Wasserhüllen, die bei Berührung zusammenfließen. In diesen Wasserhüllen bewirken dann die Kationen der Tonteilchen vorzugsweise die Bindung. Da die Aufteilung des Tons und seine Verteilung zwischen

die Quarzkörner mit steigendem Wasserzusatz immer besser wird, muß die Grünfestigkeit zunächst mit der Menge des Wassers zunehmen.

Der weitere Wasserzusatz führt aber auch zu einer Verdünnung der Konzentration der Kationen in der Doppelschicht, zu einer Vergrößerung der Abstände zwischen den Kationen und den Oberflächen und zu einer Verkleinerung der ordnenden und anziehenden Kräfte. Wenn eine ausreichende Vermischung und Benetzung von Ton mit Quarz erfolgt ist, muß also ein weiterer Wasserzusatz die Klebkraft der Doppelschicht und damit die Grünfestigkeit der Einbindung vermindern. Es ergibt sich ein Optimum für die Festigkeit, das im Beispiel Bentonit-Wasser-Quarz der Abb. 1 und 2 bei rund 1 – 3% Wasser liegt. Diese Menge wird ungefähr eine ausreichende Benetzung und Vermischung ermöglichen, bei der aber auch noch die Konzentration der Kationen genügend hoch bleibt.

Eine Überschlagsrechnung läßt die *Dicke der Wasserschicht zwischen Bentonit und Quarz* für das Maximum der Grünfestigkeit abschätzen. Das Maximum liegt in Abb. 2

für 2% Bentonit und 97% Sand bei 1% Wasser (1. Fall);
für 8% Bentonit und 90% Sand bei 2% Wasser (2. Fall).

Der Bentonit kann infolge der innerkristallinen Quellung seines Tonminerals Montmorillonit Wasserschichten zwischen die Silikatschichten seines Gitters aufnehmen. Man kann annehmen, daß ungefähr ebenso dicke Wasserschichten zwischen die Silikatschichten (innerkristallin) eingelagert werden wie an die äußeren Flächen, die sich mit dem Quarz berühren. Die wasserbindende äußere und innere Oberfläche des Montmorillonits beträgt ungefähr $8 \cdot 10^6$ cm²/g. (Dabei brauchen nur die Basisflächen berücksichtigt werden, weil der Durchmesser der Silikatschichten mit 0,1 – 1 µ sehr viel größer ist als ihre Dicke mit 10 Å). Die Oberfläche des Quarzes beträgt bei 0,2 mm Korngröße ungefähr 10^2 cm²/g. So ergibt sich eine Dicke des Wasserfilms zwischen zwei Montmorillonitschichten oder zwischen Montmorillonit und Quarzteilchen zu 12 Å im 1. Fall oder zu 6 Å im 2. Fall. Diese Wasserschichten werden noch dünner, wenn in den Lücken des Sandgemisches, wo sich die Teilchen nicht so nahe berühren, dickere Wasserschichten oder Tröpfchen sitzen, was wohl besonders bei Mischungen mit wenig Bentonit wahrscheinlich ist. Jedenfalls ergibt sich eine so geringe Dicke des Wasserfilms zwischen den Quarz- und Montmorillonitteilchen für das Optimum der Grünfestigkeit, daß wohl mit einer geordneten Lagerung der Kationen und mit einer elektrostatischen Bindung (nach Abb. 6 und 7) gerechnet werden darf.

In derselben Weise erklären sich auch die Grünfestigkeit und *die Plastizität der feuchten keramischen Massen*. Die elektrostatische Bindung über die Kationen in den die Teilchen einbettenden Wasserhüllen erlaubt eine Verschiebung der Teilchen gegeneinander und begründet so die Verformbarkeit. Die Anziehung der Teilchenoberflächen durch die Kationen hält die Masse zusammen und ergibt die Grünfestigkeit und Formbeständigkeit. So erklärt sich die besondere Plastizität des Tons durch die kolloide Größe und Plättchengestalt seiner Teilchen und durch den beträchtlich hohen Gehalt an austauschfähigen Kationen. Darum steigt auch die Größe der Plastizität in groben Zügen mit dem Gehalt an austauschfähigen Kationen – dem *S*-Wert (Abb. 5).

Natürlich beruht auch das Anhaften des feuchten Tons an anderen Gegenständen auf derselben Ursache. Ein fetter schwerer Boden klebt

bei Regenwetter deswegen stärker an den Schuhen als ein magerer sandiger Boden, weil er mehr austauschfähige Kationen enthält.

Weil die austauschfähigen Kationen in erster Linie die Festigkeit bewirken, steigt das *Einbindevermögen* eines Tons mit seinem *S*-Wert. In umso geringeren Zusätzen kann er andere unbildsame Stoffe zu einer formgerechten plastischen Masse einbinden. Da der Bentonit mit seinem *S*-Wert von 100 mval die meisten austauschfähigen Kationen besitzt, ist sein Einbindevermögen den anderen Tonen überlegen. Dazu kommt allerdings auch noch seine besonders gute Verteilbarkeit, weil er sich im Wasser in besonders dünne Plättchen aufteilt. Nachteilig ist, daß er bei dem Anmachen mit Wasser einen großen Teil des Wassers innerkristallin aufnimmt, das nicht für die Einbindung anderer Teilchen nützlich wird. Dieses Wasser verursacht beim Trocknen eine besonders hohe Trockenschwindung.

Wenn auch die Bedeutung der austauschfähigen Kationen für die Grünfestigkeit durch die gebrachten Beispiele und Überlegungen genügend betont erscheint, so soll doch darauf hingewiesen werden, daß unsere Vorstellung in mancher Hinsicht noch unvollkommen ist. So können z. B. die Kräfte, die die Kationen in der Doppelschicht auf die Oberflächen ausüben, nicht streng nach der *Coulomb*schen Gleichung berechnet werden, denn die Abstände der Kationen von den Oberflächen und voneinander betragen nur wenige H_2O-Moleküle und sind damit so klein wie in konzentrierten Lösungen, für die uns auch noch eine genaue Kenntnis der Gesetze fehlt. Darum lassen sich auch die Unterschiede in der Wirkung verschiedener Kationen (Na^+, Ca^{++} u. a.) im allgemeinen nicht überblicken, wie dies auch in bezug auf die Quellung der Bentonite bei *Hofmann* und *Hausdorf*[8] näher erläutert worden ist.

Daß die Festigkeit auch von der Art der Kationen abhängt, ist nach den bei der Quellung der Bentonite gemachten Erfahrungen[8] durchaus wahrscheinlich. Dieser Einfluß könnte den in Abb. 4 gezogenen Vergleich der 20 natürlichen Formsande erheblich stören, doch sprechen die Fundorte in Europa und einige analytische Stichproben dafür, daß der *S*-Wert der Sande gleichmäßig überwiegend aus Ca- neben Mg-Ionen bestand, wie es die normalen Bodenwässer bewirken.

Die bei der Einbindung des Formsandes bekannte Überlegenheit des Na-Bentonits über den Ca-Bentonit (vgl. Abb. 3) dürfte allerdings einfach dadurch zu erklären sein, daß der Na-Bentonit durch seine stärkere innerkristalline Quellung in eine größere Zahl dünnerer Plättchen zerlegt wird[8] und dadurch sich besser verteilt und anschmiegt.

Die Trockenfestigkeit der Tone.

Beim Trocknen an der Luft oder bei erhöhter Temperatur bis 250° wird das Wasser zwischen den Teilchen verdampft. Hierdurch steigt bei tonhaltigen Massen die Festigkeit bekanntlich bedeutend an. Ein Beispiel gibt Abb. 8 nach Messungen von *H. Kohl*[9].

[9] Ber. D. Keram. Ges. **11**, 325 (1938).

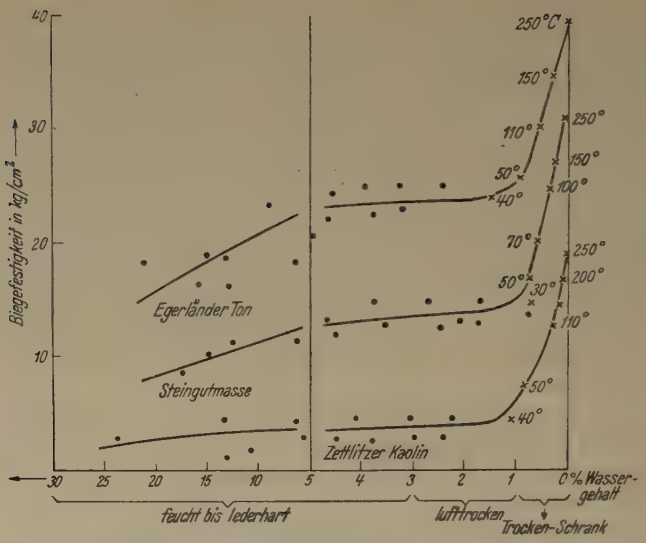


Abb. 8. *Abhängigkeit der Biegefestigkeit einiger Tone von der Trocknung* (*H. Kohl* 1930).

● Einzelwerte, ⨯ Mittel von 6—8 Stäben.

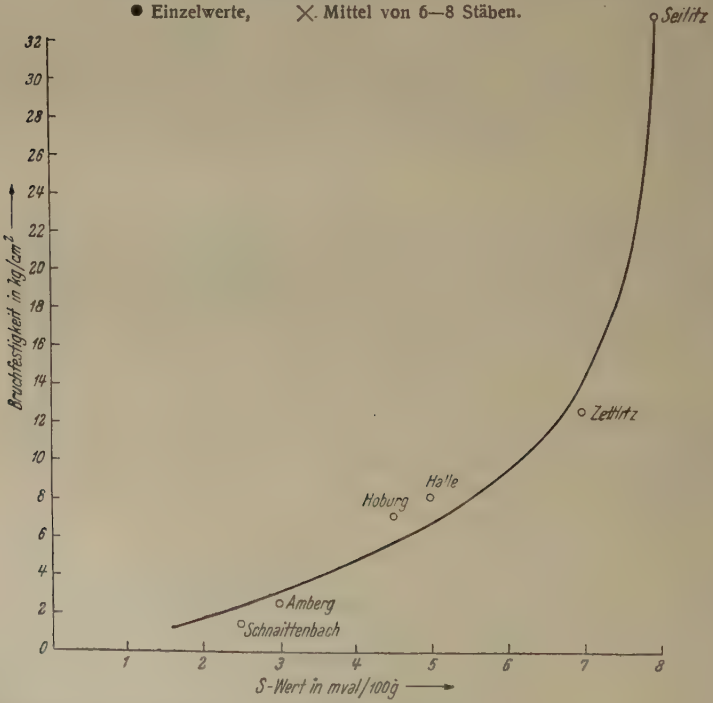


Abb. 9. *Abhängigkeit der Bruchfestigkeit vom S-Wert bei Kaolinen im trockenen Zustand* (*J. Stark* 1922, *K. Endell* 1933).

Diese Festigkeitszunahme erklärt sich dadurch, daß mit sinkendem Wassergehalt die Abstände zwischen den Kationen und den Oberflächen kleiner werden und daß dadurch die bindenden Kräfte wachsen (Abb. 6). Auch bei vollständiger Trocknung der Masse bleiben die Kationen zwischen den Oberflächen der Teilchen liegen. Die Bindung bleibt erhalten und erreicht sogar ihren Höchstwert, wenn im trockenen Zustand sich die Oberflächen noch auf weite Bereiche im kürzesten Abstand berühren. Zu der Kürze des Abstandes kommt zusätzlich der Wegfall der dielektrischen Wirkung des Wassers, die die Anziehung im feuchten Zustand schwächt. Die enge Berührung ist bei Anwesenheit von Tonteilchen möglich, weil diese mit ihren dünnen Plättchen gut die Zwischenräume ausfüllen können, und weil die Plättchen sich vielleicht auch unter der Wirkung der anziehenden Kräfte zu noch besserem Anschmiegen verbiegen können. Die Bindung durch die Kationen wird dann der Bindung der Silikatschichten im Glimmer durch die Schichten aus *K*-Ionen sehr ähnlich.

Daß auch im trockenen Zustand die Festigkeit vorwiegend durch die Kationen vor anderen zwischenmolekularen Kräften bewirkt wird, geht daraus hervor, daß wieder die Festigkeit mit dem Gehalt an Kationen ansteigt.

Als Beispiel sei auf die Überlegenheit des Bentonits über den Hettenleidelheimer Ton in Abb. 3 verwiesen und auf die Abhängigkeit der Festigkeit vom *S*-Wert bei Kaolinen in Abb. 9[7].

Unbildsame Stoffe, wie reiner Quarzsand, zerrieseln beim Trocknen, weil die Berührungspunkte zwischen den Körnern zu klein werden, wenn die benetzenden Wasserhüllen wegfallen, und weil nur wenige Kationen oder nur die schwächeren zwischenmolekularen Kräfte für die Bindung zur Verfügung stehen. Zum Beleg sei auf die in Abb. 7 angegebenen Werte der Trockenfestigkeit verwiesen.

Bei gleicher Trocknung eines Bentonit-Sand-Gemisches steigt die Festigkeit mit der vorher zugegebenen *Menge des Anmachewassers*[2] (Abb. 10). Die Ursache liegt darin, daß mit steigendem Wasserzusatz beim Anmachen der Masse eine bessere Aufteilung des Tones in einzelne Kristalle und eine bessere Vermischung mit dem Sand erfolgt. Im Falle des Bentonits, insbesondere beim

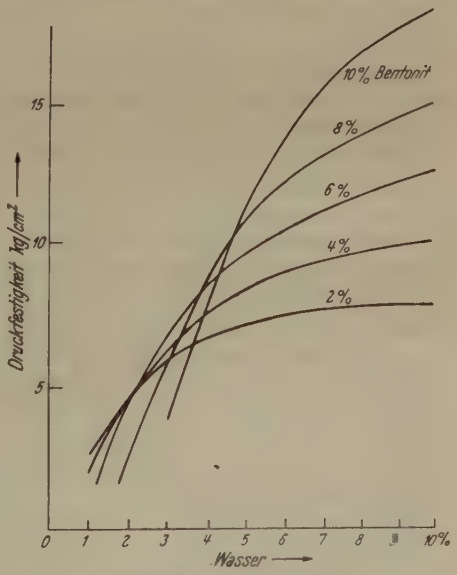


Abb. 10. *Abhängigkeit der Druckfestigkeit vom Anmachewasser nach Trocknen bei 105° für synthetische Formsande* (*Morey* und *Taylor* 1941). Mittelkörniger gewaschener Sand (AFA 63) und Wyoming Bentonit (Na-Bentonit).

Na-Bentonit, kommt noch dazu, daß die Montmorillonit-Kristalle durch die innerkristalline Quellung in noch dünnere Lamellen zerteilt werden können. Daraus folgt eine immer innigere Verteilung des Tons zwischen die Quarzkörner und diese wieder fördert die Festigkeit durch Schaffung großer Berührungsflächen, die auch nach dem Trocknen erhalten bleiben. Die Trockenfestigkeit steigt darum mit der Menge des Anmachewassers und nähert sich erst allmählich einem Maximum, wenn die vollkommenste Aufteilung und Verteilung des Tons erreicht ist.

Vergleich mit organischen Bindern.

Bei organischen Bindern und Leimen können die elektrostatischen Kräfte von austauschfähigen Kationen und Dipolen des öfteren eine Rolle spielen. Dazu kommen aber hier die zwischen organischen Molekülen sehr bemerkenswerten *van der Waal*schen Kräfte, die neutrale Moleküle ohne Dipolmoment aufeinander ausüben[10]. Auch kann die Festigkeit durch homöopolare Atombindungen stark erhöht werden, wie sie sich ähnlich beim Härten von Kunstharzen zwischen den Molekülen ausbilden. Auch hier muß sich der einbindende Stoff an die Oberfläche des einzubindenden Stoffes anschmiegen, damit bei molekularem Abstand die Kräfte wirksam werden. Dies wird in vielen Fällen durch die Fadengestalt der Leimmoleküle begünstigt. Im allgemeinen interessiert hier die Festigkeit der Leimung, wenn der Binder in den festen Zustand übergegangen ist, was oft der „Trockenfestigkeit" anorganischer Binder entspricht.

Die *Dreischichtentheorie* des Klebens mit vorzugsweise organischen Bindern, die von *O. Mittelstaedt* und Mitarbeitern[11] entwickelt wurde, unterscheidet bei der Leimung zwischen der Festigkeit in

der Adhäsionsschicht (molekulare Schicht an der Oberfläche des zu leimenden Körpers),

der Kohäsionsschicht (im Innern des Klebstoffes) und

der Brückenschicht (von 10^{-7} bis 10^{-4} cm Dicke zwischen beiden).

Die Adhäsionsschicht ist meist sehr fest. In ihr liegen die Moleküle des Klebstoffes orientiert an der Oberfläche des zu leimenden Körpers. Die Festigkeit der Brückenschicht kann größer oder kleiner sein als die Festigkeit der Kohäsionsschicht. In ihr geht die Orientierung der Klebstoffmoleküle allmählich aus dem Zustand an der Oberfläche des zu leimenden Körpers in den im Innern des Klebstoffes über.

Bei den anorganischen Bindern finden wir im trockenen Zustand die Adhäsionsschicht in der Grenzschicht zwischen dem Binder und dem eingebundenen Material wieder. Die Festigkeit der Kohäsionsschicht entspricht der Festigkeit im Innern und zwischen den festen Teilchen

[10] *K. H. Meyer* und *H. Mark*, „Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe", Leipzig 1938.

[11] Vgl. *O. Mittelstaedt* sowie *E. Rupp* „Beiträge zur Theorie des Haftens, Klebens und Bindens", Forsch. und Lehranstalt f. d. Buchgewerbe, Leipzig, Januar 1945.

bzw. Kristallen des Binders, z. B. des Tons oder der aus dem Zement, Kalk, Gips oder Kitt ausgeschiedenen neuen Verbindungen. Eine Brückenschicht dürfte hier keine große Rolle spielen, da die Ordnung im Innern des Binders, z. B. der Ton- oder Gipskristalle, keiner starken Änderung durch äußere Kräfte fähig ist. Die Dicke der Schicht des Binders läßt sich übrigens für 2 % Bentonit im trockenen Formsand durch Überschlagsrechnung zu 10^{-4} bis 10^{-5} cm schätzen.

Bei der Grünfestigkeit würde formal die etwa 10^{-7} cm dicke Wasserschicht zwischen den Ton- und Quarzteilchen mit ihren Kationen der Brückenschicht entsprechen. Doch ist bei näherer Betrachtung der Zustand hier so verschieden von dem in einem organischen Klebstoff, daß es nicht zweckmäßig erscheint, den Begriff zu übertragen.

Viele Leime besitzen *Strukturviskosität,* d. h. ihre Viskosität ist mit der Schubspannung veränderlich. Sie wird meist mit steigender Spannung kleiner. *Jeniček*[12] hat bei der Untersuchung organischer Bindemittel für Gießereisande gefunden, daß im allgemeinen die Strukturviskosität der leimenden Flüssigkeit ein Maß für die Festigkeit der mit diesen Flüssigkeiten eingebundenen Sandkörner ist. Dies kann durch zwei Beispiele noch besonders erläutert werden.

Wird eine *langfädige abgebaute Zellulose* längere Zeit mit scharfkantigen Quarzkörnern gemahlen, so werden die Fäden zerschnitten, was sich auch unter dem Mikroskop feststellen läßt. Dieser Versuch wurde auch durch Herrn *W. Höppler,* Medingen, bestätigt. Dadurch nimmt gleichzeitig die Strukturviskosität der Zelluloselösung und die Festigkeit des damit eingebundenen Sandes ab. Denn nicht nur die Strukturviskosität nimmt mit der Länge der Fadenmoleküle zu, sondern auch die Festigkeit der Einbindung, weil mit der Molekülläge die zwischenmolekularen Kräfte wachsen[10].

Wird dagegen eine *Bentonit-Sand-Wasser-Mischung* längere Zeit gemahlen, wobei gleichzeitig die Verdunstung des Wassers verhindert wird, so werden die Bentonitkristalle durch Berührung mit den scharfkantigen Quarzkörnern in dünnere Schichten aufgeteilt. Die dünneren Plättchen bewirken eine Zunahme der Strukturviskosität der Bentonitsuspension und gleichzeitig ein besseres Anschmiegen und Einhüllen des Sandes und damit eine Zunahme der Festigkeit. Ein Zerschneiden der Schichten des Bentonits selbst findet offenbar weniger statt, da die Schichten fester sind als die Fäden abgebauter Zellulose.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wird vorwiegend die Grün- und Trockenfestigkeit der Tone, Gießereisande und keramischen Massen behandelt, während Zement, Kalk, Gips und anorganische Kitte nur kurz gestreift werden.

[12] *L. Jeniček,* „Versuche mit organ. und anorgan. Bindemitteln" in *Reiningers* Gießereitechnischen Fortschritten in Einzeldarstellungen, Verlag G. Lüttge, Berlin 1945.

Das Zusammenkleben fester Körper erfolgt, wenn ihre Oberflächen sich mit Abständen berühren, die den Abständen der Moleküle oder Atome im Innern der festen Körper ähnlich sind, und wenn dann genügend starke Kräfte zwischen den Atomen oder Molekülen beider Oberflächen zur Wirkung kommen.

Diese Kräfte sind je nach der Natur der Stoffe verschieden, dürften aber im wesentlichen mit den bekannten chemischen Bindungskräften und zwischenmolekularen Kräften identisch sein.

Um eine gute Berührung zu erreichen, kann man einen Binder oder Leim zwischen die einzubindenden Körner bringen. Dieser schmiegt sich den Oberflächen besonders gut an, wenn seine Teilchen sich erst während des Abbindens ausscheiden (Zement, Kalk u. a.), oder wenn sie kolloide Größe und Plättchengestalt besitzen (Ton).

Die Ursache der Grünfestigkeit und Plastizität der feuchten Tone, Gießereisande und keramischen Massen liegt weiter vorwiegend in der elektrostatischen Anziehung, die die austauschfähigen Kationen in den Wasserhüllen des Tons auf die Oberflächen der sich berührenden Teilchen ausüben.

So erklärt sich die Zunahme der Grünfestigkeit mit dem S-Wert und ihr Anstieg und Abfall mit steigendem Wassergehalt.

Auch für die Trockenfestigkeit der Tone sind neben einer ausreichenden Berührung der festen Teilchen diese Kationen wesentlich, weil sie zwischen den Oberflächen liegen bleiben und ähnlich wie die *K*-Ionen-Schicht im Glimmer eine kräftige Bindung bewirken können.

Durch diese Erklärung findet auch die Zunahme der Festigkeit mit dem Trockengrad und bei gleicher Trocknung mit der Menge des Anmachewassers ihre Deutung.

Die Vorgänge bei den anorganischen Bindern werden mit denen bei organischen Klebstoffen und mit der dort bekannten Dreischichtentheorie verglichen.

Die Strukturviskosität des Binders ist oft ein Maß für die Festigkeit der mit ihm einzubindenden Massen. Dies wird durch ihre Änderung beim Mahlen von abgebauter Zellulose und von Bentonit erläutert.

Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.

V. Mitteilung: Über die p_H-Abhängigkeit der durch Benzochinon verursachten Hemmwirkung gegenüber der Aktivität von Urease und Katalase.

Von **O. Hoffmann-Ostenhof** und **Elisabeth Biach.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

In den ersten beiden Mitteilungen dieser Reihe [1,2] haben wir über Hemmwirkungen verschiedener Chinone auf die Aktivität der Urease bzw. die Kataseaktivität des Blutes berichtet. Wir konnten bei diesen Messungen eine allgemein auffallende Übereinstimmung zwischen den beiden Fermenten beobachten. So waren in beiden Fällen p-Benzochinon und 1,2-Naphthochinon die stärksten Inhibitoren der Fermentaktivität, ebenso zeigten 4-Methoxy-toluchinon, 2,6-Dimethoxy-benzochinon, Chloranilsäure und Methylnaphthazarin gegen beide Systeme keine oder nur sehr geringe Aktivität. Auch die Zwischenreihung der einzelnen Chinone zeigte große Ähnlichkeit bei beiden Enzymen. Diese Übereinstimmungen ließen uns vermuten, daß der Wirkmechanismus der Chinonhemmung der beiden Fermente ein verwandter sei.

Die bisherigen Vorstellungen über die Art der Wirkung dieser beiden Fermente lassen eine derartige Ähnlichkeit als ziemlich überraschend erscheinen. Über den Wirkmechanismus der Chinonhemmung bei der Urease haben wir wohl noch keine Klarheit; die bisherigen Untersuchungen lassen aber immerhin vermuten, daß die Chinone mit Sulfhydrylgruppen, in welchen man Wirkgruppen oder zumindest aktivierende Gruppen der ureatischen Wirkung sieht, eine chemische Reaktion eingehen, welche die Aktivitätshemmung verursacht. Hier sind nun zwei verschiedene Umsetzungen vorstellbar. Die Chinone können die Sulf-

[1] *O. Hoffmann-Ostenhof* und *W. H. Lee*, Mh. Chem. **76**, 180 (1946).
[2] *O. Hoffmann-Ostenhof* und *E. Biach*, ibid. **76**, 319 (1947).

hydrylgruppen der Urease zu Disulfidgruppen oxydieren, wobei sie selbst zu Hydrochinonen reduziert werden sollten. Diese Reaktion ließe sich durch das Schema

$$\underset{\text{aktiv}}{2\,\text{Urease}-\text{SH}} + \text{Chinon} = \underset{\text{inaktiv}}{\text{Urease}-\text{S}-\text{S}-\text{Urease}} + \text{Hydrochinon}$$

veranschaulichen. Als zweite Möglichkeit wäre eine Kondensation mit den Sulfhydrylgruppen der Urease, ähnlich wie sie von *Kuhn* und *Beinert*[3] für die Umsetzung von Cystein mit Chinonen nachgewiesen wurde, zu erwägen. Anscheinend finden beide Reaktionen nebeneinander statt, da nur ein Teil der chinongehemmten Urease durch Reduktionsmittel oder Sulfhydrylverbindungen reaktiviert werden kann. Eine quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse steht noch aus.

Noch weniger ist über den Mechanismus der Chinonhemmung der Katalaseaktivität bekannt. Nach einem von *Keilin* und *Hartree*[4] aufgestellten Wirkungsschema wird angenommen, daß die Katalaseaktivität auf einem Valenzwechsel des Hämineisens beruht:

$$\begin{aligned} 4\,Fe^{+++} + 2\,H_2O_2 &= 4\,Fe^{++} + 4\,H^+ + 2\,O_2 \\ 4\,Fe^{++} + 4\,H^+ + O_2 &= 4\,Fe^{+++} + 2\,H_2O \\ \hline 2\,H_2O_2 &= O_2 + 2\,H_2O \end{aligned}$$

Hier wäre ein Eingreifen des Chinons, etwa durch oxydative Verhinderung der Reduktion zur Ferrostufe, durchaus denkbar. Diese Theorie des Wirkmechanismus wird aber in letzter Zeit stark angezweifelt, wobei die dagegen angeführten Einwände recht stichhaltig erscheinen. *Sumner*[5] hat kürzlich einen anderen Wirkmechanismus vorgeschlagen, der eine Modifikation älterer Theorien von *Haber, Euler* und *Liebermann* ist:

$$\begin{aligned} =Fe{-}OH + H_2O_2 &= =Fe{-}O{-}OH + H_2O \\ =Fe{-}O{-}OH + H_2O_2 &= =Fe{-}OH + H_2O + O_2 \end{aligned}$$

Diese Formulierung wird vielen Tatsachen gerecht; die Hemmung durch Chinone läßt sich aber dadurch schwer erklären.

Um zu prüfen, ob die Ähnlichkeit des Verhaltens dieser beiden Fermente bei der Hemmung durch verschiedene Chinone wirklich durch eine Verwandtschaft des Hemmungsmechanismus bedingt ist, haben wir nunmehr die p_H-Abhängigkeit der Aktivitätshemmung der beiden Enzyme durch p-Benzochinon näher untersucht. Die Annahme erschien uns berechtigt, daß bei einer näheren Verwandtschaft der Hemmungsmechanismen auch die p_H-Abhängigkeit der Chinonhemmung bei beiden Systemen eine ähnliche sein sollte.

Bei diesen Versuchen verwendeten wir die gleiche Methodik, wie sie in den ersten beiden Mitteilungen dieser Reihe (l. c.) beschrieben ist. Zur Einstellung des p_H wurden für den Bereich von p_H 6 – 8 Phosphatpufferlösungen nach *Sörensen,* für p_H 4 – 5,7 Biphthalat-NaOH-Puffer nach

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 606 (1944).
[4] Proc. Roy. Soc. (London) (B) **24**, 397 (1938).
[5] Advances in Enzymology **1**, 163 (1941).

Clark und *Lubs* und für den Bereich von p_H 3 – 4 Bernsteinsäure-Borax-Pufferlösungen nach *Kolthoff* verwandt. Der für den letzteren Bereich ursprünglich benützte Biphthalat-HCl-Puffer nach *Clark* und *Lubs* erwies sich als ungeeignet, da er die an und für sich geringe Katalaseaktivität bei diesen H^+-Konzentrationen völlig hemmte. Anscheinend ist die freie Phthalsäure – im Gegensatz zu ihren Salzen – ein Inhibitor der Katalasewirkung.

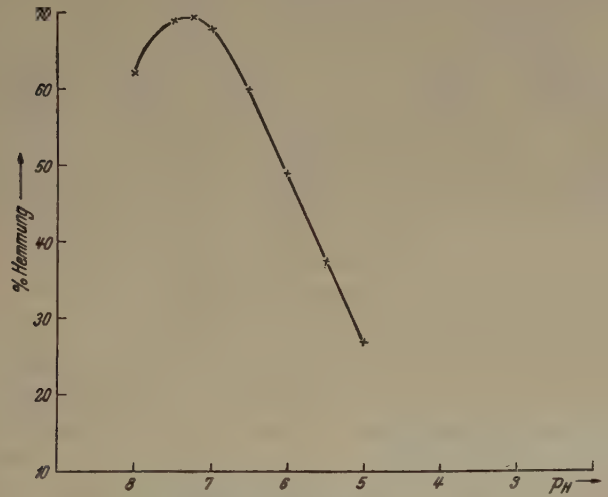


Abb. 1. p_H-Abhängigkeit der Ureasehemmung durch Benzochinon (10^{-4}-molar).

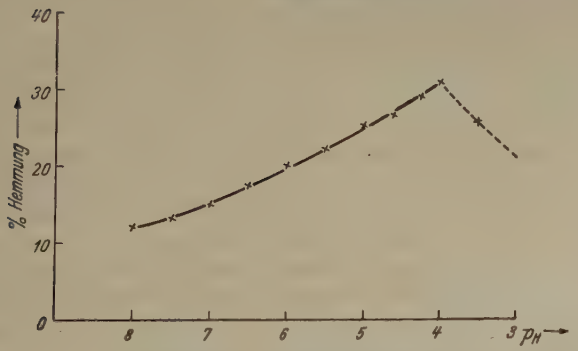


Abb. 2. p_H-Abhängigkeit der Blutkatalasehemmung durch Benzochinon ($1{,}67 \cdot 10^{-4}$-molar).

Die Ergebnisse unserer Versuche sind in den Abbildungen 1 und 2 veranschaulicht. Sie zeigen, daß eine Übereinstimmung der beiden Fermente auf diesem Gebiet nicht vorhanden ist. Während bei der Urease das Hemmungsoptimum durch Benzochinon in der Nähe des Neutralpunktes und zugleich in der Nähe des Wirkungsoptimums liegt, zeigen

gleichartige Versuche bei der Katalase ein ständiges Ansteigen der Hemmwirkung mit steigender Wasserstoffionenkonzentration bis $p_H = 4$. Zwischen $p_H = 4$ und $p_H = 3$ konnte wohl ein Absinken gemessen werden; in diesem Bereich ist aber die Katalaseaktivität schon ziemlich gering und die Werte werden ziemlich unexakt. Außerdem scheint eine Wirkung der Pufferlösung nicht auszuschließen zu sein. Ein exaktes Hemmungsoptimum bei der Katalase konnte daher nicht bestimmt werden.

Die erhaltenen Befunde wurden auch bei Verwendung höherer und niedrigerer Konzentrationen des Hemmstoffs nachgeprüft und ergaben völlig entsprechende Werte.

Auf Grund der Ergebnisse läßt sich vermuten, daß trotz der auffallenden Ähnlichkeiten bei der Hemmung durch verschiedene Chinone der Wirkmechanismus der Chinonhemmung bei Urease und Katalase ein verschiedener ist. Weitere Versuche zur Aufklärung dieser Mechanismen sind in Vorbereitung[6].

Zusammenfassung.

Die seinerzeit gefundenen Übereinstimmungen in der Hemmbarkeit von Urease bzw. Katalase durch verschiedene Chinone ließen eine Verwandtschaft der Mechanismen der Chinonhemmung bei diesen beiden Fermentsystemen vermuten, obwohl nach den bisherigen Kenntnissen eine solche nicht zu erwarten war. Versuche über die p_H-Abhängigkeit der Chinonhemmung dieser beiden Enzyme zeigten aber grundsätzliche Verschiedenheit im Verhalten, so daß eine nähere Verwandtschaft der Wirkungsmechanismen unwahrscheinlich erscheint.

---

[6] Anmerkung bei der Korrektur: Vergleiche hierzu die inzwischen von einem von uns *(O. H.-O.)* vorgeschlagene Modifikation der Theorie von *Keilin* und *Hartree*: Exper. 3, 152 (1947).

Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.

VI. Mitteilung: Über die Hemmung des Keimlingswachstums von Lepidium sativum durch verschiedene Chinonderivate.

Von **O. Hoffmann-Ostenhof** und **Gertrude Reitmaier.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Nov. 1946.)

Obwohl die Chinone durch ihre biochemischen Wirkungen größtes Interesse erwecken, ist über ihr Verhalten gegenüber Phanerogamen noch sehr wenig gearbeitet worden. Die darüber veröffentlichten Untersuchungen[1,2] liegen schon ziemlich weit zurück und beschränken sich auf die Wirkungen des Benzochinons allein.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Biochemie der Chinone haben wir nun die Effekte, die von wäßrigen Lösungen verschiedener Chinonderivate auf das Keimlingswachstum der Gartenkresse ausgeübt werden, quantitativ untersucht. Die Samen von *Lepidium sativum* wurden deshalb für unsere Versuche ausgewählt, weil in letzter Zeit dasselbe Testobjekt von anderen Forschern für ähnliche Untersuchungen[3] verwendet wurde und wir dadurch Vergleiche zwischen der Wirksamkeit unserer Chinone und derjenigen anderer Wirkstoffe treffen können.

Methodisch hielten wir uns annähernd an die Arbeit von *Kuhn* und Mitarbeitern[3], nur benützten wir als Vergleichsmaßstab nicht die Länge der Wurzel, sondern die gesamte Keimlingslänge, da wir feststellen konnten, daß auch die Sproßteile des Keimlings durch die Chinone in ihrem Wachstum gehemmt werden. Wir glauben, daß man durch eine Messung des Gesamtkeimlings die Hemmwirkung besser erfassen kann. Sämtliche Versuche wurden mit je 100 Samen gleicher Herkunft durchgeführt, die Messungen wurden nach einer Keimungszeit von 72 Stunden vorgenommen, die Belichtungsverhältnisse und die Temperatur (ca. 23°) wurden möglichst

[1] *T. Furuta,* Bull. Coll. Agric. Tokyo **4**, 407 (1902).
[2] *W. Sigmund,* Biochem. Z. **62**, 299 (1914).
[3] *R. Kuhn, D. Jerchel, F. Moewus, E. F. Möller* und *H. Lettré,* Naturwiss. **31**, 468 (1943).

konstant gehalten. Als Versuchsgefäße wurden Petrischalen verwandt, deren Boden mit Filtrierpapier bedeckt war, auf welchem je 25 Kressesamen gleichmäßig verteilt wurden. Bei Versuchsbeginn setzten wir 5 ccm der zu untersuchenden Lösung zu und bedeckten die Schalen mit Glasscheiben. Die erhaltenen Resultate erwiesen sich, wenn völlig gleiche Bedingungen eingehalten wurden, wobei besonders die Belichtung eine große Rolle spielte, als recht gut reproduzierbar.

Wir geben die Ergebnisse in der Tabelle wieder.

Wachstumshemmungen bei Keimlingen von *Lepidium sativum*.

Perzentuelle Hemmung des Keimlingswachstums bei verschieden molarer Konzentration des Hemmstoffs.

Substanz	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
p-Benzochinon	100	32	24	0
Toluchinon	100	19	4	0
p-Xylochinon	–	80	41	24
4-Methoxy-toluchinon	–	35	2	–
2,6-Dimethoxy-benzochinon	–	69	22	0
β-Naphthochinon	–	100	50	13
α-Naphthochinon	–	100	56	0
Lawson	–	100	25	0
Isonaphthazarin	–	22	0	–
Naphthazarin	–	–	13	2
Methyl-naphthazarin	–	–	29	19
Hydrochinon	–	29	6	0
Cumarin	–	100	47	19

Die in der Tabelle angeführten perzentuellen Hemmungswerte sind aus den Durchschnittslängen der gehemmten Keimlinge durch Vergleich mit der Durchschnittslänge ungehemmter Keimlinge, welche unter sonst gleichen Bedingungen erhalten wurden, berechnet. Diese Durchschnittslänge betrug 54 mm. Unter einer 100%igen Hemmung verstehen wir völliges Ausbleiben der Keimung.

An den in ihrem Wachstum gehemmten *Lepidium*keimen war meist weder makroskopisch noch mikroskopisch irgend eine sonstige Veränderung zu bemerken. Eine Ausnahme bildeten die durch größere Konzentrationen von p-Xylochinon, 4-Methoxy-toluchinon und 2,6-Dimethoxy-benzochinon gehemmten Keimlinge, von denen einige (bis 20%) deutlich erkennbare pathologische Veränderungen aufwiesen. Die Wurzeln dieser Pflänzchen waren bräunlich gefärbt und zeigten im mikroskopischen Präparat Fehlen der Wurzelhaube. Die Wurzelspitze schien abgestorben zu sein, die Zellen in höheren Wurzelteilen zeigten sehr geringen Zellturgor. Die Sproßteile derselben Pflanzen neigten zur Vergeilung.

Bei völlig gehemmtem Keimlingswachstum konnten wir zwei verschiedene Erscheinungsformen beobachten. Die durch Benzochinon und Toluchinon in 10^{-2}-molarer Konzentration gehemmten Kressesamen sahen wie ver-

trocknet aus, wogegen die mit Naphthochinonen in 10^{-3}-molarer Konzentration behandelten Samen die normal vor der Keimung auftretenden Quellungserscheinungen aufwiesen. Die geschilderten Beobachtungen lassen auf verschiedene Wirkungsmechanismen bei Derivaten des Benzochinons und bei solchen der Naphthochinone schließen; es wäre aber wohl verfrüht, über die Natur dieser sicherlich komplexen Mechanismen weitergehende Theorien entwickeln zu wollen. Ähnliche Erscheinungen konnten wir übrigens bei Versuchen mit anderen Modellorganismen (*Planaria gonocephala* aus der Gattung der Turbellarien) ebenfalls beobachten, auch dort lassen sich verschiedene Wirkungsarten verschiedener Chinonderivate unterscheiden. Wir werden über diese Untersuchungen demnächst berichten.

Quantitativ konnten wir feststellen, daß viele unserer Chinone stärkere Hemmwirkungen auf das Keimlingswachstum ausüben, als die von *Kuhn* und Mitarbeitern (l. c.) geprüften sogenannten Blastokoline, welche zu den ungesättigten Lactonen gehören. Um einen guten Vergleich zu erhalten, führten wir entsprechende Versuche mit dem Cumarin durch, das nach *Kuhn* eine stärkere Hemmwirkung entfaltet als die Parasorbinsäure, die aktivste Substanz der Blastokolinreihe. Unsere stärkst hemmenden Chinone erwiesen sich als etwa gleich aktiv wie das Cumarin.

In der Allgemeinreihung erscheint zunächst die große Verschiedenheit der Dosiswirkungskurven auffallend. Das schnelle Absinken der Wirkung von Benzochinon und Toluchinon bei höherer Verdünnung läßt sich vielleicht durch die Lichtempfindlichkeit und dadurch bedingte Zersetzlichkeit dieser Chinone erklären. Auffallend ist die große Aktivität des p-Xylochinons, die in ähnlicher Weise weder bei Bakterienversuchen noch bei anderen biologischen Untersuchungen beobachtet werden konnte. Unerwartet groß ist auch die Aktivität des Lawson, dessen Toxizität gegenüber Bakterien und Würmern vergleichsweise sehr gering ist.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche über die Hemmung des Keimlingswachstums von *Lepidium sativum* (Gartenkresse) durch verschiedene Chinonderivate beschrieben. Die aktivsten Substanzen aus der Chinonreihe haben eine stärkere Hemmwirkung auf das Keimlingswachstum als die von *Kuhn* und Mitarbeitern beschriebenen sogenannten Blastokoline aus der Reihe der ungesättigten Lactone. Die stärkst hemmenden Chinone erreichen in dieser Hinsicht die Wirksamkeit des Cumarins. Der Mechanismus dieser Keimungshemmung dürfte ein zusammengesetzter sein, wobei Beobachtungen die Vermutung nahelegen, daß die Wirkungsart der Benzochinonderivate qualitativ eine andere ist als diejenige der Naphthochinonderivate.

Die Hemmung der Monochloressigsäurehydrolyse durch H^+-Ionen und ein Versuch zu ihrer Erklärung.

Von **F. Kunze.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 2. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Nov. 1946.)

Die Hydrolyse der Monochloressigsäure ist bereits der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen und gilt als Musterbeispiel einer pseudomonomolekularen Reaktion. Alle diese Untersuchungen wurden bei verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen durchgeführt und ergaben eine völlige Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in diesem Gebiet. Geht man jedoch zu höheren Konzentrationen über, so findet man, angefangen von solchen über 1 Mol pro Liter, ein allmählich immer stärker werdendes Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichzeitig beobachtet man in diesem Gebiet eine Beeinflussung derselben durch die verschiedensten Zusätze. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Befunde soll an anderer Stelle erfolgen. Hier sei zunächst auf den beobachteten hemmenden Einfluß der entstehenden Salzsäure bzw. der H^+-Ionen näher eingegangen.

A. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion.

Abb. 1 vereinigt die bei 100^0 und 110^0 C gemessenen Hydrolysenkonstanten bei Anwesenheit von Salzsäure bis zu $c_{HCl} = 2{,}7n$. Wie aus der Abbildung hervorgeht, wirken kleine HCl-Mengen relativ ungleich stärker als größere. Die auftretende Hemmung der Reaktion strebt offenbar einem Grenzwert zu. Hat die HCl-Konzentration ca. 1 Mol/l erreicht, so ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit nur mehr wenig. Es ist dabei bemerkenswert, daß diese Wirkung unabhängig davon ist, ob die vorhandene Säuremenge bei der Reaktion entstanden ist oder von Anfang an zugesetzt war. Aus der Abbildung entnimmt man, daß in Gegenwart von 1 Mol HCl die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k bei 100^0 den Wert $4{,}95 \cdot 10^{-6}\,sec^{-1}$ besitzt. In einer Lösung,

die 1 Äquivalent Schwefelsäure[1] enthielt, sank k auf $2{,}06 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Berücksichtigt man, daß die Lösung wegen der unvollständigen Dissoziation der HSO_4^--Ionen etwas weniger als 1 Äquivalent H^+-Ionen enthielt, so kommt man zu dem Schluß, daß in erster Näherung kein Einfluß des Anions zu bemerken ist. Ein Zusatz von 1 Mol Salzsäure[2] senkte k auf den Wert $1{,}95 \cdot 10^{-6}$; das ist aber der Wert, der für die gleiche Konzentration aus der Abbildung zu entnehmen ist.

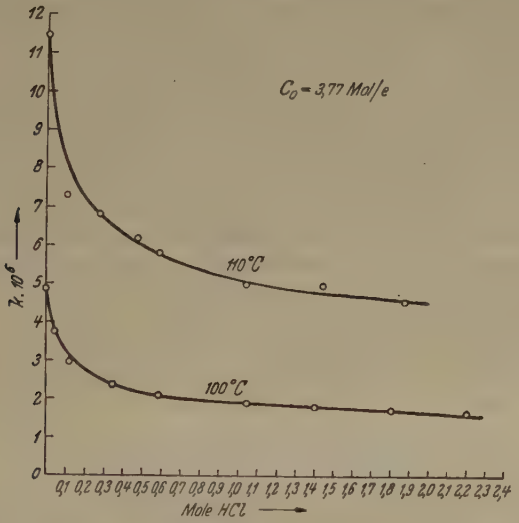


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k von der HCl-Konzentration.

Für einen Zusatz zwischen 1,5 und 2,0 Mol Salzsäure, wo sich k nur mehr sehr wenig ändert, wurde aus der Abbildung der Temperaturkoeffizient zwischen 100^0 und 110^0 ermittelt und daraus nach der *Arrhenius*schen Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \qquad (1)$$

Aktivierungswärme und Aktionskonstante berechnet. Die Aktivierungswärme E_a beträgt hier 28500 cal, die Aktionskonstante A: $1{,}01 \cdot 10^{11}$. Das bedeutet gegenüber der nicht verzögerten Reaktion im Gebiet verdünnter Lösung, wo E_a zu 26030 cal und A zu $1{,}05 \cdot 10^{10}$ gefunden wurde[3], eine nicht unwesentliche Erhöhung beider Größen. Durch die Erhöhung der Aktivierungsenergie allein würde die Reaktion wesentlich

[1] In diesem Fall muß man k auf die Anfangskonzentration $c_H = 1$ extrapolieren, da die entstehende HCl k weiter herabsetzt.

[2] Hier wurde über 6 Werte gemittelt, da die relative Änderung der HCl-Konz. in Anbetracht der großen vorhandenen Menge nur ca. 1% war.

[3] Siehe z. B. *F. Kunze* und *H. Merkader*, Z. physik. Chem. (A) **187**, 285 (1940).

stärker verzögert werden, diese Hemmung wird jedoch durch die gleichzeitige Zunahme von A um den Faktor 9,6[4] teilweise kompensiert.

Eine Deutung a) dieser gleichgerichteten Änderung von Aktivierungswärme und Aktionskonstante, b) der im ganzen resultierenden Hemmung soll im nächsten Kapitel versucht werden. Zunächst sei jedoch in I. eine kinetische Analyse der Reaktion gegeben, die in II. unter Heranziehung photochemischer Versuchsergebnisse ergänzt wird.

I. Nach der Theorie von *Christiansen* und *Kramers*[5] ist die Geschwindigkeit einer durch Zweierstöße aktivierten Reaktion gegeben zu:

$$-dc/dt = \frac{k_1 \cdot c^2}{(k_3/k_2) \cdot c + 1} \tag{2}$$

Hier sind k_1 und k_3 die Geschwindigkeitskonstanten der Stoßaktivierungs- bzw. Stoßdesaktivierungsreaktion des Zweierstoßkomplexes. Ferner ist k_2 die Konstante der Zerfalls- bzw. sonstigen Reaktionsgeschwindigkeit. Ist $k_3/k_2 \gg 1$ und wird c genügend groß gemacht, dann kann die 1 im Nenner vernachlässigt werden und die Reaktion wird erster Ordnung, wie dies in unserem Beispiel tatsächlich der Fall ist (wodurch die Annahme $k_3/k_2 \gg 1$ bestätigt wird). Es gilt also:

$$-dc/dt = (k_1/k_3) \cdot k_2 \cdot c = k \cdot c$$

d. h.
$$k = (k_1/k_3) \cdot k_2 \tag{3}$$

Weiter ist:
$$k_1 = \alpha_n^n 4 d^2 \sqrt{\pi RT/M_n} \cdot e^{-E_a/RT} = a \cdot e^{-E_a/RT} \tag{3a}$$

und
$$k_3 = {}^1/_2 \alpha_n^a (d_a + d_n)^2 \sqrt{2\pi RT \cdot \frac{M_a + M_n}{M_a \cdot M_n}} \tag{3b}$$

(α_n^n und α_n^a sind die Stoßausbeutefaktoren zwischen nichtaktiven, bzw. zwischen aktiven und nichtaktiven Molekeln, da wir annehmen dürfen, daß nicht bei jedem Stoß Energieaustausch stattfindet; d_n und d_a sind die Moleküldurchmesser und M_n und M_a die Molgewichte). Daher kann man für $k_1/k_3 = Z \cdot e^{-E_a/RT}$ schreiben, worin Z das Verhältnis der Stoßzahlen von Aktivierungs- bzw. Desaktivierungsreaktion ist. Hiermit können wir an Stelle von (3) setzen:

$$k = Z \cdot k_2 \cdot e^{-E_a/RT} = A \cdot e^{-E_a/RT} \tag{3c}$$

$A = Z \cdot k_2$ ist daher die Aktionskonstante der Gesamtreaktion. In ihr steckt außer dem Quotienten der Stoßzahlen die Zerfallswahrscheinlichkeit der aktivierten Molekeln.

[4] Die tatsächliche Änderung ist etwas kleiner, da sich mit Fortschreiten der Reaktion die Konzentration der Chloressigsäure ändert, die durch HCl hervorgerufene Hemmung jedoch eigentlich stets auf dieselbe Konzentration an Chloressigsäure bezogen werden müßte. Jedoch kann diese Korrektur in erster Näherung vernachlässigt werden.

[5] Z. physik. Chem. **104**, 451 (1923); insbes. Formel (13), S. 462, in der man α hier gleich Null setzen kann.

Untersuchen wir nun, worauf eine eventuell beobachtete Änderung der *Aktionskonstanten* zurückzuführen sein kann. Z muß wegen des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität auf jeden Fall konstant bleiben und ebenso das Verhältnis $\frac{a_n^n}{a_n^a}$, wenn sich auch die beiden Größen selbst ändern. Was dagegen k_2 anbetrifft, so sind zwei Wahrscheinlichkeiten für seinen Wert maßgebend, nämlich: a) die Wahrscheinlichkeit der kritischen Aktivierung der Molekel, b) die Zerfallswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Molekel. Nach der Theorie von *Hinshelwood* ist ja in *mehratomigen* Molekeln, die durch äußere Einwirkung, also z. B. Stoß, angeregt sind, die Aktivierungsenergie während des größten Teiles der Lebensdauer des angeregten Zustandes auf alle vorhandenen wirksamen Freiheitsgrade verteilt. Reaktion tritt nur in solchen – entsprechend selteneren – Anregungszuständen ein, in denen sich infolge innerer Schwankungen eine genügend große Energiemenge auf der speziellen, für die Reaktion kritischen Bindung konzentriert hat. Es muß also sozusagen innerhalb der als Ganzes angeregten Molekel eine innere, lokalisierte Anregung zweiter Art erfolgen. Erst wenn diese erfolgt ist, tritt die Reaktion mit einer für sie charakteristischen Wahrscheinlichkeit ein.

Nach der „äußeren" Anregung durch Stoßaktivierung (gemessen durch k_1[6]) folgen also noch zwei Vorgänge: Die innere Anregung und die eigentliche Reaktion, deren Geschwindigkeiten zusammen durch k_2 gemessen werden.

Wird also k_2 durch irgend welche äußere Einflüsse, aber in praktisch konstantem Milieu verändert, so kann im Rahmen der bisher entwickelten Anschauungen diese Änderung sowohl durch eine Änderung der *Geschwindigkeit der inneren Anregung* als auch durch eine Änderung der *eigentlichen Reaktionswahrscheinlichkeit* der angeregten Molekel hervorgerufen sein.

Dagegen sind Änderungen der Aktivierungswärme *nur* mit entsprechenden Änderungen der Anregungsgeschwindigkeit erster Art (k_1) in Zusammenhang zu bringen, weil eventuelle Änderungen von a_n^n in der Aktionskonstante wegen der Konstanz von Z nicht bemerkbar werden.

In unserem Fall ist festgestellt, daß H^+-Ionenzusatz:

1. die Aktionskonstante A *erhöht,* was nach (3c) nur bedeuten kann, daß k_2 *entsprechend steigt;*

2. die Aktivierungswärme erhöht, was nach (3a) bedingt, daß k_1 entsprechend *abfällt.*

Es hat also zunächst den Anschein, daß H^+-Ionen-Zusatz die Lage des Aktivierungsgleichgewichtes, dessen M.W.-Konstante durch k_1/k_3 ge-

[6] Genau genommen müßte für k_1 eigentlich unter Berücksichtigung der wirksamen Freiheitsgrade s ein Ausdruck $k_1 = a/(s-1)! \cdot (E/RT)^{s-1} \cdot e^{-E_a/RT}$ verwendet werden, so daß eine Änderung der Aktionskonstanten $A = Z \cdot k_2/(s-1)! (E/RT)^{s-1}$ prinzipiell auch durch eine Änderung der Anzahl der wirksamen Freiheitsgrade verursacht sein könnte. Da jedoch dafür schwer eine Ursache zu finden wäre, wird s hier unter allen Umständen als konstant betrachtet, weshalb es genügt, mit dem einfachen *Arrhenius*schen Ausdruck zu arbeiten.

geben ist, in erheblichem Maße ändert, u. zw. zuungunsten der aktivierten Stoßkomplexe. Das wäre jedoch vom thermodynamischen Standpunkt aus schwer verständlich, denn eine solche Änderung wäre nur bei einer durchgreifenden Änderung des gesamten Milieus zu erwarten. Das ist aber in Anbetracht der geringen Mengen der vorhandenen H^+-Ionen nicht der Fall.

Hier muß betont werden, daß diese Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts nur eine *scheinbare* ist. Wie weiter unten gezeigt werden wird, kommt in der reaktionskinetischen Größe k_1 je nach der Zeit zwischen aktivierendem und desaktivierendem Stoß nur eine beschränkte Anzahl der vorhandenen aktiven Zustände (kinetisch) zur Auswirkung, wodurch das für die *R. G.* maßgebende Verhältnis k_1/k_3 abnimmt.

Wir haben demnach streng zu unterscheiden zwischen dem *statistischen* Gleichgewicht k'_1/k_3 (wo k'_1 sämtliche aktiven Zustände erfaßt) und dem *reaktionskinetisch* maßgebenden Quotienten k_1/k_3 (in welchem $k_1 < k'_1$ ist), welches nur einen Teil der aktiven Zustände berücksichtigt.

II. Um nun zu entscheiden, welche der beiden in k_2 zusammengefaßten Teilgeschwindigkeiten geändert wird, können photochemische Untersuchungen herangezogen werden. Nach früheren Versuchen[3] stellt nämlich im Falle der Monochloressigsäure die photochemische Quantenausbeute ein Maß für die Zerfallswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Molekel dar. Es wurde damals festgestellt, daß bei der Hydrolyse der Chlor-, Brom- und Jodessigsäure die Aktionskonstanten der Dunkelreaktionen und die Quantenausbeuten der Lichtreaktionen einander streng proportional sind. Daraus konnte der Schluß gezogen werden, daß, wenn einmal kritische Aktivierung eingetreten ist, bei Licht- und Dunkelreaktion die gleiche Wahrscheinlichkeit zur eigentlichen Reaktion besteht und daß in dem Verhältnis der drei Aktionskonstanten unmittelbar die Reaktionswahrscheinlichkeit des kritisch aktivierten Komplexes zum Ausdruck kommt.

Mittels dieser Beobachtung ist es nun möglich, die Deutung der oben mitgeteilten Wirkung der HCl weiter zu verfeinern. *Bleibt nämlich die photochemische Quantenausbeute auch in Gegenwart von Salzsäure unverändert, dann kann die tatsächlich auftretende Änderung von k_2 nur auf Änderung der Anregungsbedingungen zweiter Art zurückgehen.* Ändert sie sich aber, dann hat sich die Reaktionswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Molekel geändert.

Es wurden solche Messungen durchgeführt und die Quantenausbeute als *unabhängig* von der Anwesenheit von Säure befunden. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse angeführt, welche mit der weiter unten geschilderten Versuchsanordnung erhalten wurden.

Tabelle 1.

Mit und ohne Zusatz von 1 Äquivalent Schwefelsäure gebildete HCl-Mengen. $c_{\text{Chloressigs.}}$ ca. 4 Mol/l, Belichtungsdauer 120 Minuten.

Ohne Zusatz wurden	1,80 ccm	und	1,72 ccm	$AgNO_3$	verbraucht.
Mit „ „	1,67 ccm	„	1,80 ccm	„	„ .

Da sich nun die Quantenausbeute in Gegenwart von Säure nicht ändert, kann man nach dem oben Gesagten den Schluß ziehen, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Molekel durch H^+-Ionen nicht geändert wird, die beobachtete Änderung von k also durch Veränderung der äußeren oder inneren Anregungsbedingungen und nicht der Reaktionswahrscheinlichkeit der angeregten Molekel verursacht ist. Auf den Mechanismus dieser Änderungen soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß eine direkte Beeinflussung des (inneren) Kraftfeldes der reagierenden Molekel wenig wahrscheinlich ist, da ja kleinste HCl-Mengen relativ am stärksten wirken. Dagegen erscheint die Annahme plausibel, daß die durch die elektrische Ladung der Ionen verursachte Ausrichtung der Wassermolekeln von Einfluß auf die Energieübertragung zwischen den Molekeln ist. Diese Annahme wird auch gestützt durch die Tatsache, daß die k-Werte im wesentlichen mit der dritten Wurzel der H^+-Ionenkonzentration absinken.

Wir haben demnach im Sinne unserer Deutung folgenden experimentellen Befund:

1. Verminderung von k_1 wegen Erhöhung der *Aktivierungsenergie* E_a;

2. Erhöhung der *Aktionskonstanten* $A = Z \cdot k_2$, welche jedoch die durch den ersteren Einfluß eintretende Hemmung nur zum Teil kompensieren kann, so daß die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit absinkt. Dabei kann aber die Zunahme von A *nicht* bedingt sein durch eine entsprechende Zunahme der Zerfallswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Molekel, muß also im Rahmen der entwickelten Anschauungen ihre Ursache in einer Änderung der Anregungsgeschwindigkeit haben.

Im folgenden Abschnitt soll eine Deutung gegeben werden, nach welcher die beobachtete Zunahme *sowohl der Aktivierungswärme* als *auch der Aktionskonstanten* die zwangsläufige Folge einer Zunahme der Stoßausbeutefaktoren α_n^n und α_n^a darstellt.

B. Theoretische Überlegungen.

Die hier gefundenen – in ihrem Einfluß auf die R. G. sich entgegenwirkenden – gleichsinnigen Änderungen von Aktivierungswärme E_a und Aktionskonstanten A sind keineswegs der erste bekannte Fall dieser Art; im Gegenteil ist eine ähnliche Abhängigkeit dieser Größen voneinander bereits früher bei zahlreichen anderen Reaktionen beobachtet worden[7]. Dafür und für die bisher sehr oft, auch in unserem Falle, festgestellte Tatsache, daß eine *Zunahme* beider Größen mit einer *Abnahme* der R. G. verbunden ist, soll nun eine Erklärung versucht werden.

---

[7] Siehe z. B. *E. Cremer*, Z. physik. Chem. (A) **144**, 231 (1929), (heterogene Katalyse); ferner *Fairclough* und *Hinshelwood*, J. chem. Soc. London **1937**, 538, ferner **1938**, 236 (bimol. Rk. in Lösungsmittelgemischen); siehe auch *Roginsky* und *Rosenkewitsch*, Z. physik. Chem. (B) **10**, 47 (Zusammenstellung monomol. Rk. in versch. Lösungsmitteln).

Zur Deutung dieses Verhaltens seien zunächst folgende zwei Postulate aufgestellt:

I. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine allgemein angeregte Molekel innerhalb einer bestimmten Zeit in den kritisch aktivierten Zustand übergeht, d. h. ihre *„innere Anregungsgeschwindigkeit"*, die in k_2 enthalten und in unserem Falle nach A. II. dieser Größe proportional ist, ist eine *Funktion* ihrer *inneren Energie*, u. zw. soll sie mit dieser *zunehmen*.

II. Eine allgemein angeregte Molekel bedarf einer gewissen *Mindestzeit*, um in den kritisch aktivierten Zustand übergehen zu können; ist die Lebensdauer einer allgemein angeregten Molekel kleiner als diese Mindestzeit, so kann keine innere Aktivierung — und damit auch keine Reaktion — eintreten.

Der erste Satz ist bereits des öfteren diskutiert worden[8]. Er erscheint auch in dem Sinne plausibel, daß man einer „heißeren" Molekel von vornherein größere Chancen für den Übergang in den kritisch aktivierten Zustand zubilligen wird.

Der zweite Satz steht dagegen im Widerspruch zu der weitverbreiteten Ansicht, die Reaktionswahrscheinlichkeit einer angeregten Molekel sei eine rein statistische Größe, über die man keinerlei spezielle, sondern prinzipiell nur allgemein statistische Aussagen machen könne; ähnlich wie die Atome einer radioaktiven Substanz seien auch die angeregten Molekeln prinzipiell ununterscheidbar, und man könne daher auch keine Aussagen über die Reaktionswahrscheinlichkeit einer bestimmten Molekel machen. Dazu ist aber zu sagen, daß die quantenmechanische Behandlung des Problems unimolekularer Reaktionen, die auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden kann, eine Revision dieser Ansicht nahelegt. Denn einerseits ergeben sich gegen die erste Art der quantenmechanischen Behandlung, analog dem radioaktiven Zerfall, mannigfache Bedenken, so daß sie mehrfach als unkorrekt abgelehnt wurde[9]. Andererseits kann der monomolekulare Zerfall aber auch auf eine zweite Art, nämlich analog einem *Auger*-Effekt[10] behandelt werden[11]. Darnach findet innerhalb der allgemein angeregten Molekel der Energietransport zur kritischen Bindung durch Resonanz statt; dafür ist aber mindestens die Zeit einer halben Schwebungsperiode erforderlich.

Der oben aufgestellte Satz erscheint demnach als unmittelbare Folgerung der Behandlung des Reaktionsvorganges als *Auger*-Effekt. Er ergibt sich auch (wenn dort auch nicht ausgesprochen) aus der Theorie von *O. K. Rice* und von *L. S. Kassel*[12]. Ähnliche Gedanken wurden auch von *Hinshelwood* und *Rabinowitsch*[13] diskutiert, nämlich, daß beim bimolekularen Stoß-

[8] Z. B. von *Rice* und *Ramsperger*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1617 (1927); siehe auch *L. S. Kassel*, Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, New-York 1932.

[9] *Roginsky* und *Rosenkewitsch*, l. c., ferner *Kassel*, Kinetics usf. S. 109.

[10] *P. Auger*, Ann. Physique **6**, 183 (1928).

[11] Z. B. *Polanyi* und *Wigner*, Z. Physik. **33**, 429 (1925), siehe auch *Bonhoeffer* und *Harteck*, Grundlagen der Photochemie, Dresden 1933, S. 70.

[12] *Rice* und *Ramsperger*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1617 (1927); ferner *L. S. Kassel*, J. Phys. Chem. **32**, 225, 1065 (1928).

[13] Trans. Far. Soc. London **34**, 105 und 120 (1938).

vorgang dessen Dauer von Einfluß auf die Reaktionswahrscheinlichkeit des aktivierten Komplexes ist, bzw. daß bei zu kurzer Dauer desselben überhaupt keine Reaktion eintreten kann. Unser Satz bedeutet demnach nichts anderes als die Übertragung obiger Überlegungen von einem aus mehreren Molekeln bestehenden Stoßkomplex auf eine einzelne angeregte Molekel.

Nunmehr seien diese Betrachtungen auf das untersuchte System angewendet.

Jede Änderung der allgemeinen Aktivierungsgeschwindigkeit (gemessen durch k_1) bringt eine ebensolche der Desaktivierungsgeschwindigkeit (gemessen durch k_3) mit sich. Es muß hier auf den besonders wichtigen Umstand hingewiesen werden, daß bei solchen Änderungen zwar die *Konzentration* der angeregten Molekeln unverändert bleibt (da einer rascheren Bildung derselben eine entsprechend schnellere Desaktivierung gegenübersteht und umgekehrt), daß dagegen die *Dauer*, wie lange eine Molekel im angeregten Zustand verweilt, von der Schnelligkeit der Aktivierung (und Desaktivierung) abhängt. Hier greift nun der zweite Satz ein, nach dem die innere Anregungsgeschwindigkeit der allgemein angeregten Molekel von der Anregungsdauer abhängig ist. Wenn es nämlich für die innere Anregung einer gewissen Mindestzeit bedarf, dann tritt diese seltener oder unter Umständen gar nicht mehr ein, wenn die Lebensdauer des allgemein aktivierten Zustandes zu gering wird. Das ist aber immer dann der Fall, wenn die allgemeine Aktivierungsgeschwindigkeit zu groß ist.

Nimmt man nun im Sinne des ersten Postulates an, daß energiereichere Molekeln größere k_2-Werte besitzen als ärmere, so kommen innerhalb einer kürzeren Anregungsdauer τ nur die „heißeren" Molekeln zur inneren Aktivierung und zur Reaktion. Das bedeutet aber eine *gleichzeitige Erhöhung* der experimentell gefundenen *Aktivierungsenergie* E_a – da diese den mittleren Energieunterschied der reagierenden gegenüber den nichtaktiven Molekeln darstellt – *und der Aktionskonstanten* A – da diese mit den erhöhten k_2-Werten der reagierenden Molekeln ansteigt.

Bringen wir diese Gedankengänge nunmehr in mathematische Form, indem wir an Gl. (3a) anknüpfen.

Wenn k_2 eine (mit E_x zunehmende) Funktion von E_x darstellt, so ist (3c) durch eine Integralformel zu ersetzen, in welcher über alle Energiewerte von E_o bis E_∞ integriert wird:

$$k = Z/(RT)\int_{E_o}^{E_\infty} e^{-E/RT} \cdot k_2 \cdot dE \qquad (4)$$

Betrachten wir jeweils Energiezustände E_x einer endlichen Breite $\triangle E_x$, so können wir das Integral durch eine Summe ersetzen:

$$k = Z/(RT)\sum_{E_o}^{E_\infty} e^{-E_x/RT} \cdot (k_2)_x \cdot \triangle E_x \qquad (4a)$$

Die mit dem Index x versehenen Größen gehören jeweils zu einem bestimmten Energiezustand E_x.

Die experimentell gefundene Aktivierungsenergie E_a stellt daher einen Durchschnittswert über alle Energiebeiträge dar, angefangen von E_o – der Mindestenergie, die gerade zur Lösung der kritischen Bindung ausreicht – bis zu E_∞; ähnliches gilt für die experimentell gefundene Aktionskonstante A als Durchschnittswert aller k_2.

Zur besseren Übersicht sei (4a) nochmals in etwas veränderter Form angeschrieben:

$$k = Z/(RT) \cdot [e^{-E_o/RT} \cdot (k_2)_o \triangle E_o + e^{-E_1/RT} \cdot (k_2)_1 \triangle E_1 + + e^{-E_\infty/RT} \cdot (k_2)_\infty \triangle E_\infty] \qquad (4b)$$

Nimmt nun – bei konstantem $\frac{\alpha_n^n}{\alpha_n^a} - \alpha_n^n$ zu, so nimmt sowohl die Zahl der aktivierenden als auch die Zahl der desaktivierenden Stöße zu; damit nimmt aber τ, die mittlere Lebensdauer des allgemein angeregten Zustandes ab.

Nun gibt es aber im Sinne des zweiten Postulats für den ersten Eintritt einer inneren Anregung einen gewissen Zeitmindestwert, oberhalb dessen erst innere Anregung und Reaktion erfolgen kann. Es sind also in Gl. (4b) nur diejenigen Glieder bei der Summierung mitzuzählen, bei denen obige Bedingung zutrifft. Mit anderen Worten, die Konstante der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit stellt normalerweise *nicht* die Summe *aller* Glieder von (4a) dar, sondern nur derjenigen, deren Energie E_x – und damit auch deren $(k_z)_x$ – groß genug ist, um innerhalb der Zeit τ innere Anregung zu gewährleisten. Die Größe von τ bestimmt also, wie viele Glieder in Gl. (4) zu summieren sind. Die ersten Glieder werden in der Regel nicht mitzuzählen sein, weil bei ihnen E_x und $(k_2)_x$ zu klein sind.

Wird nun α_n^n, z. B. durch Zusatz eines Stoffes, *herabgesetzt*, so nimmt τ zu und damit die Anzahl der in (4) zu summierenden Glieder. Da die hinzukommenden Glieder kleinere Werte von E_x und daher auch von $(k_2)_x$ besitzen, werden dadurch die Durchschnittswerte sowohl von E_a als auch von k_2 herabgesetzt, man beobachtet also gleichzeitige Senkung von *Aktivierungsenergie* und *Aktionskonstante*. Weil hier in summa nichts anderes geschieht, als daß einige Glieder dazukommen, muß dabei *insgesamt* die *Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zunehmen (Katalyse)*.

Gl. (4) zeigt aber auch an, daß E_a und A durch eine Katalyse dieser Art praktisch nur bis zu einem bestimmten Wert gesenkt werden können, nämlich bis zu *dem* Wert, der sämtliche Energiezustände in (4) berücksichtigt. Darüber hinaus kann die R. G. nicht erhöht werden.

Nimmt dagegen α_n^n zu, so nimmt τ ab, was in analoger Weise ein gleichzeitiges Ansteigen von E_a und k_2 zur Folge hat. Die R. G. wird hier abnehmen, da die Zahl der zu summierenden Glieder abnimmt.

Die hier aufgestellte Hypothese bietet demnach eine zwanglose Erklärung für die beobachtete *Verringerung* der Reaktionsgeschwindigkeit bei *gleichzeitiger Zunahme* von Aktivierungswärme und Aktionskonstante. Sie wird auch gestützt durch die Tatsache, daß in der überwiegenden Mehrzahl aller beobachteten Fälle eine Zunahme beider Größen ein Absinken der R. G. bedingt und umgekehrt. Diese zunächst nur empirisch

festgestellte Tatsache erscheint nun durch eine veränderliche Anzahl der reaktionskinetisch wirksamen Energiezustände leicht erklärbar. Allerdings fehlt in allen anderen Fällen die Beweisführung, daß Veränderungen in k_2 nur auf solche der inneren Anregung zurückgehen können (A. II.).

Im Anschluß an die Überlegungen des vorigen Kapitels über die M. W.-Konstante des vorgelagerten Gleichgewichts sei noch darauf hingewiesen, daß das Verhältnis

$$(k_1/k_3)_x = Z \cdot e^{-E_x/RT}$$

in *jedem einzelnen* Glied von (4b) konstant bleibt. Während nun für das *thermodynamische* Gleichgewicht sowohl sämtliche Werte $(k_1)_x$ als auch sämtliche Werte $(k_3)_x$ zu k'_1/k_3 zu summieren sind, kommen für das *reaktionskinetische* vorgelagerte Gleichgewicht wohl sämtliche $(k_3)_x$, aber nur ein Teil der $(k_1)_x$ zur Summierung, weshalb das Verhältnis $k_1/k_3 < k'_1/k_3$ ist.

Die Hypothese erscheint über die oben durchgeführte Anwendung hinaus einer fruchtbringenden Anwendung im Gesamtgebiet der Katalyse fähig. So dürfte es z. B. in vielen Fällen möglich sein, eine offenbar wesentlich nur physikalische Wirkung eines Katalysators durch Herabsetzung der Aktivierungsgeschwindigkeit der katalysierten Reaktion, d. h. aber: Erhöhung der Lebensdauer des angeregten Zustandes zu verstehen. Man könnte sich das im einzelnen eventuell als Störung der Energieübertragung, etwa durch Behinderung der freien Beweglichkeit bestimmter Molekülteile o. ä. erklären. In diesem Sinne ist vielleicht auch die Tatsache zu verstehen, daß die Beständigkeit vieler unbeständiger Stoffe durch extreme Reinigung wesentlich erhöht wird. Im Sinne unserer Hypothese wäre eine durch die Verunreinigung gestörte Energieübertragung anzunehmen, wodurch τ den für die Zersetzung kritischen Wert überschritte.

Aber auch eine eventuelle Reaktionslenkung läßt sich zwanglos erklären. Man kann z. B. annehmen, daß ein System die Möglichkeit in sich trägt, nach zwei verschiedenen Richtungen hin zu reagieren. Die eine dieser Reaktionen tritt jedoch praktisch nicht ein, weil die für sie nötige Anregungsdauer unter normalen Umständen nicht erreicht wird. Wird jedoch durch die Gegenwart eines Katalysators die Lebensdauer des allgemein angeregten Zustandes erhöht, so tritt plötzlich die zweite Reaktion auf. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß eine solche zweite, durch Katalyse ausgelöste Reaktion fast immer eine wesentlich niedrigere Aktivierungswärme (und auch Aktionskonstante) besitzt als die ursprüngliche Reaktion. Das liegt aber durchaus im Sinne unserer oben angestellten Überlegungen.

Bevor jedoch die Hypothese in allgemeiner Form angewendet werden kann, wird es nötig sein, sie an weiteren Systemen durch eingehende kinetische Versuche zu erhärten. Besonders die Heranziehung photochemischer Effekte erscheint hier sehr aussichtsreich, obwohl die Verhältnisse durchaus nicht immer so einfach liegen dürften wie bei der Monochloressigsäure.

C. Experimentelles.

Zur Verwendung gelangte die käufliche „Monochloressigsäure rein krist." von Schering & Kahlbaum, welche durch Titration zu 99,5% gefunden wurde. Da die restlichen 0,5% hauptsächlich aus Wasser bestehen, genügt der Reinheitsgrad. Bei der Reaktion befanden sich die zu untersuchenden Lösungen in Glaskölbchen aus Jenaer Glas eingeschmolzen. Der Umsatz wurde durch Titration mit n/50-Silbernitratlösung festgestellt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Salzsäurekonzentration wurde so ermittelt, daß die jeweils vorhandene Menge Chloressigsäure nach der Zeit aufgetragen und für verschiedene Zeitpunkte die k-Werte erster Ordnung nach der Differenzenformel

$$k = c_1 - c_2 / c_m (t_1 - t_2)$$

bestimmt wurden, indem bei der jeweiligen Konzentration c_m die Neigung $c_1 - c_2 / t_1 - t_2$ graphisch ermittelt wurde. Die so erhaltenen k sind in der Abbildung gegen die jeweils vorhandene HCl-Menge aufgetragen.

Für die photochemischen Messungen wurde eine Versuchsanordnung verwendet, die wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit früher geschilderten Methoden überlegen ist.

Die Schwierigkeiten bei der Ermittlung photochemischer Quantenausbeuten durch Vergleich mit einer Testsubstanz bekannter Quantenausbeute bestehen erstens darin, auf zwei nebeneinanderstehende Reaktionsgefäße die gleiche Lichtmenge einwirken zu lassen, ferner in der praktischen Unmöglichkeit, die Lichtintensität über längere Zeiträume konstant zu halten, wodurch beim Vergleich zeitlich aufeinanderfolgender Messungen nicht unbeträchtliche Fehler entstehen können.

Die hier angegebene Versuchsanordnung vermeidet diesen Fehler dadurch, daß sie eine größere Anzahl von Reaktionsgefäßen (in unserem Fall 6 niedere Bechergläser) kreisförmig auf einer waagrechten Scheibe angeordnet unter der Lichtquelle rotieren läßt. Die Reaktionsgefäße beschreiben auf diese Weise Kreisbahnen und vertauschen ständig ihren Platz. Dadurch hat man die Gewähr, daß während einer längeren Zeit im Mittel in jedes Becherglas die gleiche Lichtmenge fällt. Ferner ist man in der Lage, eine größere Anzahl von Lösungen gleichzeitig zu bestrahlen, also unter Umständen eine ganze Versuchsserie auf einmal durchzuführen.

Zur Überprüfung der Apparatur wurden 6 Chloressigsäurelösungen ($c = 5$ Mol/l) 90 Minuten lang belichtet. Nachstehend die in den einzelnen Reaktionsgefäßen gefundenen Umsätze in ccm n/50 $AgNO_3$ (die Numerierung ist willkürlich!):

Gefäß Nr.:	1	2	3	4	5	6
ccm $AgNO_3$:	1,46	1,45	1,35	1,38	1,45	1,32

Die Umsätze sind innerhalb des Titrierfehlers gleich. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampflampe mit ca. 8 cm langem Quarzbrenner für 110 Volt Gleichstrom. Ein Filter wurde nicht verwendet, weil die Reaktion lediglich durch die Linie 2537 Å ausgelöst wird. Unter der Lampe befanden sich in ca. 7 cm Abstand die Reaktionsgefäße zur Kühlung in einem Wasserbad. Die Drehung erfolgte durch das tangential strömende Kühlwasser mit Hilfe von Schaufeln, die auf der Unterseite der rotierenden Platte angebracht waren. Die Schichtdicke der belichteten Chloressigsäure betrug ca. 0,5 cm. In Anbetracht der hohen Konzentration und der verhältnismäßig starken Absorption der Chloressigsäure war ein Fehler durch unvollständige Lichtabsorption nicht zu befürchten.

D. Zusammenfassung.

Die Hydrolyse der Monochloressigsäure wurde bei Konzentrationen größer als 1 Mol pro Liter untersucht und eine *Hemmung* der R. G. durch die bei der Reaktion entstehende Salzsäure festgestellt. Zugesetzte Säure hat dieselbe Wirkung. Kleine Säuremengen hemmen stärker als größere; die Wirkung strebt einem Grenzwert zu.

Eine Bestimmung von Aktivierungswärme und Aktionskonstante ergibt einen Zuwachs beider Größen. Die Aktivierungswärme bestimmt also das Vorzeichen der Geschwindigkeitsänderung.

Die photochemische Quantenausbeute bleibt unverändert. Da diese bei dieser Reaktion nach früheren Versuchen ein Maß für die Reaktionswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Molekel darstellt, muß die beobachtete Hemmung auf einer Änderung der Anregungsbedingungen beruhen.

Für die auch schon früher bei zahlreichen anderen Reaktionen beobachtete Tatsache, daß sich bei Änderung der Reaktionsbedingungen die beiden Konstanten der *Arrhenius*schen Gleichung im selben Sinne ändern und daß ferner mit einer Zunahme dieser Größen eine Abnahme der R. G. verbunden ist, wird eine Erklärung versucht.

Dazu wird folgende Hypothese aufgestellt:

I. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine allgemein aktivierte Molekel in den kritisch aktivierten Zustand übergeht, nimmt mit ihrer Energie zu.

II. Die allgemein angeregte Molekel bedarf einer gewissen Mindestzeit, um in den kritisch aktivierten Zustand übergehen zu können.

Nimmt der Stoßausbeutefaktor α_n^n der bimolekularen Anregungsreaktion zu, so nimmt nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität die Lebensdauer des aktivierten Zustandes ab. Dadurch wird aber diese Zeit für einen Teil der aktiven Zustände zu kurz, dieselben fallen daher für die R. G. aus. Da es sich hierbei um verhältnismäßig nieder aktivierte Zustände handelt, die experimentell gefundenen Werte von Aktivierungswärme und Aktionskonstante jedoch das Mittel über alle wirksamen Energiezustände darstellen, findet man bei der gehemmten Reaktion eine Zunahme beider Größen, da hier nur über höhere Energiezustände gemittelt wird.

Die experimentell gefundene Zunahme von E_a und k_2 kommt demnach so zustande, daß durch *Vergrößerung des Stoßausbeutefaktors* ein Teil der niedrigen Energiezustände für die Reaktion ausfällt. Die letztere Tatsache wird gestützt durch den Umstand, daß bei der Mehrzahl derjenigen Reaktionen, deren Geschwindigkeit durch äußere Einwirkung verändert wird, eine Zunahme von E_a und k_2 mit einer Abnahme der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit verbunden ist.

Die hier aufgestellte Hypothese ist daher wahrscheinlich einer allgemeinen Anwendung im Gesamtgebiet der Katalyse fähig.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* bin ich für zahlreiche äußerst fruchtbare Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Allgemeine Konstruktion und Volumsberechnung der geometrischen Körper, in deren Eckpunkten die Substituenten sitzen, mit besonderer Berücksichtigung der Koordinationszahl 8.

(Vorläufige Mitteilung).

Von **F. Faltis** und **Edeltraud Adler.**

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Über die geometrischen Körper, welche für die Darstellung von Komplexen der Koordinationszahlen (K. Z.) 4 und 6 in Betracht kommen, ist man hinreichend unterrichtet durch stereochemische und röntgenographische Befunde.

Für die seltenere K. Z. 8 wurde meist an den Würfel gedacht. Jedoch fand sich experimentell für das Anion $[Mo(CN)_8]^{4-}$ ein erheblich komplizierterer 8-Punkter A[1]. Wenn man die beiden Forderungen stellt, daß die 8 Punkte *möglichst gleichmäßig* auf einer Kugel um das Zentralatom liegen und Eckpunkte eines eingeschriebenen Polyeders *größten Volumens* sind, müssen sie auf einem Netz von Sehnen – Dreiecken (nicht Sehnen – Polygonen höherer Seitenzahl) liegen, das außerdem möglichst hohe Symmetrie zeigen muß. Der experimentell gefundenen Anordnung A kann nun ein solcher 8-Punkter zugrunde gelegt werden, dessen Oberfläche von 8 gewöhnlichen (Seiten: s, s', S) und 4 gleichschenkeligen Dreiecken (s, s', s') gebildet werden. Wir haben die Volumina von 16 Gliedern dieser Körperreihe mit wechselnden Längen von s ausgerechnet. Hierbei fand sich bemerkenswerterweise, daß der von *Hoard* und *Nordsieck*[1] experimentell gefundene Körper A nahezu das *maximale Volumen der ganzen Reihe* besitzt und daß in allen Fällen die Volumbeiträge der verschiedenen Teildreiecke jedes Körpers einander gleich sind. Das Maximalvolumen dieser Reihe (1, 816 r^3) ist also offenbar das Maximalvolumen *aller* 8-Punkter überhaupt.

Da hierin ein allgemeines Prinzip für die Grundkörper räumlich ausgebildeter Komplexe zu vermuten war, wurden analoge Berechnungen auch für die 4- und 6-Punkter ausgeführt. Tatsächlich ist das reguläre Tetraeder, bzw. Oktaeder der Körper mit Maximalvolumen, wenn die 4, bzw. 6 Punkte auf einer Kugel liegen. Hier ist außerdem noch die Begrenzung durch lauter gleichseitige Dreiecke möglich, was bei 8-Punktern unmöglich ist.

Schließlich haben wir die gemeinsame Konstruktion und die allgemeinen Volumsgleichungen für die räumlichen 4-, 6-, 8- und 10-Punkter

---

[1] *J. L. Hoard* und *H. H. Nordsieck*, Chem. Zbl. **1940 I,** 831; J. Amer. chem. cSo. **61,** 2853–63 (1939).

aufgestellt. Hiezu gehen wir von Trägern der Konstruktion aus, welche in zwei zueinander senkrechten Hauptebenen der umschriebenen Kugeln liegen und je 2, 3, 4 bzw. 5 Punkte enthalten, die voneinander gleichweit (Abstand s) entfernt sind. Die Endgleichungen enthalten nur s.

Am schönsten zeigt sich der Zusammenhang zwischen Tetraeder, Oktaeder und den 8- bzw. 10-Punktern sowie die Bedeutung der Träger, wenn man in den allgemeinen Volumsgleichungen ein s durch 2a (das ist die Spannweite der Träger) ausdrückt, dann verhalten sich bei gleichen Längen von s die Volumina dividiert durch die halbe Spannweite wie 1 : 2 : 3 : 4 oder mit anderen Worten, wie die Anzahl der Dreiecke, aus denen sich die Oberfläche dieser Körper zusammensetzt.

Hiermit ist eine gemeinsame Grundlage für die Grundkörper der räumlichen K. Z. 4, 6 und 8 gefunden.

Dies sollte ursprünglich die Einleitung zu einer größeren Abhandlung über diesen Gegenstand sein, die aber wegen drucktechnischer Schwierigkeiten später an geeigneter Stelle erscheinen wird.

Über inhomogene Polymerisate.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **J. W. Breitenbach** und **H. P. Frank.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Febr. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Febr. 1948.)

Bei der Polymerisation, bzw. Mischpolymerisation von Divinylverbindungen entstehen zuweilen neben den normalen durchsichtigen, glasigen Polymerisaten undurchsichtig schaumige, blumenkohlartige Gebilde[1,2,3]. Ursachen hierfür sind noch nicht bekannt. Wir untersuchen die Erscheinung im System p-Divinylbenzol (p-D.)-Styrol zunächst bei kleiner p-D.-Konzentration und teilen einige der bisher gesicherten Ergebnisse kurz mit.

1. *Einfluß der Konzentration des p-D.* Bei 65° und mit 0,5% Benzoylperoxyd erhält man nach 24 Stunden bei Konzentrationen des p-D. unter 0,4% klare Polymerisate; bei 0,5% sind sie stark, bei 1% sehr stark inhomogen, bei 1,5% nur noch mäßig, bei 2% ganz schwach. Mit 3% p-D. ist die Masse wieder ganz klar. Die Polymerisate mit mehr als 0,5% p-D. geben an Benzol weniger als 1% ab, sind also nur noch quellbare, praktisch unlösliche Massen. Inhomogenitäten treten also nur

[1] *H. Pohle,* Kolloidchem. Beihefte **13**, 1 (1921).

[2] *W. H. Carothers, I. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby,* J. Amer. Chem. Soc. **53**, 4203 (1931). *W. H. Carothers, J. E. Kirby, A. M. Collins,* J. Amer. Chem. Soc. **55**, 789 (1933).

[3] *H. Staudinger, E. Husemann,* Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1628 (1935).

bei genügend stark vernetzten Proben auf und hier nur in einem verhältnismäßig engen Konzentrationsbereich des p-D.

2. *Der Quellungsgrad* des schaumigen Anteils ist kleiner als der des glasigen. Vom Polymerisat mit 1,0% p-D. enthielten, jeweils mit Benzol bei 20° gequollen: der glasige Bereich 20,1, der schaumige 31,6% Polymeres.

3. *Der Zeitbedarf* bis zum ersten Auftreten von weißen Pünktchen in der polymerisierenden Mischung beträgt

für 0,5% p-D.: 10,4 Stunden; Polymerisationsumsatz 39%,
für 1,0% p-D.: 5,7 Stunden; Polymerisationsumsatz 20,5%,
für 1,5% p-D.: 9,2 Stunden; Polymerisationsumsatz 49%;

er ist also am geringsten in der laut 1. inhomogensten Masse.

4. *Der Entstehungsort* der ersten „Keime" von Inhomogenitäten liegt häufig sichtbar an der Oberfläche von Bläschen, die sich durch die Volumskontraktion bei der Polymerisation in der polymerisierenden Masse bilden oder an der Berührungsfläche mit der Gefäßwand; Variation der Gefäßform bestätigt diesen Befund. Vermutlich sind daher lokale Spannungsfelder für das Auftreten der Keime nötig.

5. Versuche über das *Wachstum des schaumigen Anteiles* (auch an Chloropren[4], Isopren und Dimethylbutadien[5] beobachtet) wurden mit kleinen Stücken, als künstlichen „Keimen", folgenden Polymerisates durchgeführt: 24 Stunden bei 100° mit 2,0% p-D. ohne Katalysator; sehr geringer glasiger Anteil; völlig durchpolymerisiert, praktisch unlöslich; Quellkörper in Benzol bei 20° enthielt 53% Polymeres.

Die Keime wurden unter Sauerstoffausschluß zunächst in *reinem* Styrol (frei von p-D.!) wachsen gelassen, mit folgenden Ergebnissen:

Versuch Nr.	Anfangsgew. des Keimes (mg)	Temp. °C	Dauer Std.	Endgew. des Keimes (mg)	Rel. Zunahme des Keimes
13	9,4	20	18,3	267,6	2750%
14	25,0	60	16,5	135,1	503%
15	22,8	130	0,9	28,3	23%

Die Wachstumsgeschwindigkeit bei 20° ist also um Größenordnungen höher als die Geschwindigkeit der homogenen thermischen Polymerisation; Temperatursteigerung vermindert diese Bevorzugung stark. Dagegen wirkt p-D. stark beschleunigend, wie folgender Versuch zeigt, in dem der Keim in einer Lösung von 0,12% p-D. in Styrol wuchs (vergl. Versuch Nr. 14!):

16	21,9	60	16,5	959,9	4280%

Die enorme und offensichtlich scharf spezifische Wirkung von p-D. kommt in den zwei letzten Zahlen noch gar nicht ganz zum Ausdruck, weil bei diesem Versuch das ganze vorhandene Monomere sicher schon vor Ablauf der Versuchsdauer umgesetzt war.

---

[4] *W. H. Carothers*, Trans. Far. Soc. **32**, 39 (1936).
[5] *J. P. Wibaut*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **62**, 205 (1939).

6. *Die Quellfähigkeit* des laut 5. durch Aufwachsen auf den künstlichen Keimen erhaltenen Materials wird charakterisiert durch die folgenden Gehalte von Quellkörpern in Benzol von 20° an Polymerem:

Versuch Nr.	13	14	15	16
Polymeres im Quellkörper	41%	28%	11%	28%

Die Quellfähigkeit der beiden bei 60° aufgewachsenen Polymerisate ist also bemerkenswerterweise unabhängig davon, ob *reines* Styrol aufwächst oder eine *Mischung mit 0,12% p-Divinylbenzol.* Die Quellung des bei 20° aufgewachsenen Polystyrols kommt der des Keimes selbst schon sehr nahe. Das bedeutet aber, daß man bei den schaumigen Polymerisaten aus dem Quellungsgrad nicht auf einen bestimmten Vernetzergehalt schließen kann, so wie es bei homogenen glasigen Polymerisaten möglich ist.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß unter allen uns sonst bekannten Bedingungen die Polymerisation des Styrols ohne Vernetzerzusatz zur Bildung löslicher Polymerisate führt. Wir erhalten also das auffällige Ergebnis, daß die schaumigen Polymerisate nicht nur durch ihre besondere Wachstumsfähigkeit ausgezeichnet sind, sondern außerdem die Fähigkeit haben, der aufpolymerisierenden Monovinylverbindung ihre spezifische Struktur aufzuprägen.

Zur röntgenographischen Untersuchung der Verknäuelung gelöster Fadenmoleküle.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **O. Kratky, G. Porod** und **A. Sekora.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Febr. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Febr. 1948.)

Wie in einer früheren Untersuchung des einen von uns gemeinsam mit *W. Worthmann*[1] gezeigt wurde, ist es möglich, an gelösten Molekülen organischer Substanzen intramolekulare Abstände zu messen, wenn diese mit schweren Atomen, z. B. Jod, markiert sind. Es wurde dort gezeigt, daß man durch Subtraktion der Diagramme von gleich viel Jod enthaltenden Lösungen des Dijodids und entsprechenden Monojodids das vom Wechselwirkungsanteil der Jodhanteln im Dijodid herrührende Diagramm isolieren kann. Die Intensität der Differenzkurve entspricht dann dem Ausdruck:

$$J \sim f^2 \frac{\sin x}{x}, \text{ wobei } x = \frac{4 \pi l \sin \vartheta}{\lambda};$$

[1] *O. Kratky* und *W. Worthmann,* Mh. Chem. **76**, 263 (1947).

f bedeutet den Atomformfaktor des Jodatoms, l den Abstand der Jodatom-Mittelpunkte, λ die Wellenlänge und ϑ den halben Ablenkungswinkel der Röntgenstrahlen[2].

Damit eröffnet sich grundsätzlich die Möglichkeit, verschiedene sterische Probleme einer exakten Lösung zuzuführen. Wir beschäftigen uns mit der Untersuchung der freien Drehbarkeit der C—C-Bindung in Kettenmolekülen und haben zu diesem Zweck nach der angedeuteten Methode den Abstand der Jodatome im Dijoddekan gelöst in Dodekan gemessen. Es ergab sich ein Wert von $l = 12{,}4 \pm 0{,}3$ Å. Berechnet man andererseits für eine gestreckte Kette, bei welcher die freie Drehbarkeit vollkommen fehlt, unter Zugrundelegung der bekannten C- und J-Radien den theoretischen Abstand der Jodatome, so kommt man zu verschiedenen etwa zwischen 12 und 14,6 Å liegenden Werten, je nachdem welche Lage die an den C-Atomen der Kettenenden sitzenden Atome (J, H, H) haben. Das Jodatom kann nämlich in der Ebene der Zickzackkette liegen oder es kann diese Lage eines der zwei H-Atome der CH_2J-Gruppe einnehmen, während das Jodatom in der durch das Endkohlenstoffatom normal zur Kettenachse gelegten Ebene liegt. Die Kombination der möglichen Konfigurationen an den beiden Enden führt, wie eine einfache Überlegung leicht erkennen läßt, zu insgesamt 4 Abständen, welche im erwähnten Intervall liegen[3]. Da vorläufig nichts über die Konfiguration an den Kettenenden bekannt ist, muß das bisherige Ergebnis in der Form angesprochen werden, daß *keinesfalls* eine *beträchtliche* Verknäuelung vorliegt. Mit dem Versuchsergebnis ist sowohl eine vollkommene Streckung als auch eine sehr mäßige Verknäuelung vereinbar. Die unabhängige Klärung der Frage der Konfiguration an den Kettenenden ist bereits in Angriff genommen worden. Die Versuche werden fortgesetzt, ein ausführlicher Bericht folgt in Kürze.

Herrn Prof. *M. Rebek* sind wir für die Herstellung und Überlassung der untersuchten Substanzen zu großem Dank verpflichtet.

---

[2] In der in Fußnote 1 erwähnten Mitteilung wurde durch ein Versehen der Ausdruck als $f^2\,(1+\frac{\sin x}{x})$ angegeben. Praktisch ist der Unterschied gegenüber der obigen Formel bedeutungslos, weil es sich nach Abtrennung des Faktors f wesentlich um die Feststellung der Kurvenform handelt, die durch den konstanten Summanden nicht verändert wird.

[3] Eine gewisse Unsicherheit kommt auch durch die nicht genau angebbare Größe der Jodatome herein.

Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Wien I, Universitätsplatz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währinger Straße 38. — Druck: Christoph Reisser's Söhne, Wien V, Arbeitergasse 1—7.
Papierzuweisung: 101/48/1/58.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 25 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Hoffmann-Ostenhof, O. und **Elisabeth Biach.** Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica. V. Mitteilung: Über die p_H-Abhängigkeit der durch Benzochinon verursachten Hemmwirkung gegenüber der Aktivität von Urease und Katalase . . . . . Seite 273

Hoffmann-Ostenhof, O. und **Gertrude Reitmaier.** Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica. VI. Mitteilung: Über die Hemmung des Keimlingswachstums von Lepidium sativum durch verschiedene Chinonderivate 277

Kunze, F. Die Hemmung der Monochloressigsäurehydrolyse durch H^+-Ionen und ein Versuch zu ihrer Erklärung 280

Faltis, F. und **Edeltraud Adler.** Allgemeine Konstruktion und Volumsberechnung der geometrischen Körper, in deren Eckpunkten die Substituenten sitzen, mit besonderer Berücksichtigung der Koordinationszahl 8. (Vorläufige Mitteilung.) 292

Breitenbach, J. W. und **H. P. Frank.** Über inhomogene Polymerisate. (Vorläufige Mitteilung.) 293

Kratky, O., G. Porod und **A. Sekora.** Zur röntgenographischen Untersuchung der Verknäuelung gelöster Fadenmoleküle. (Vorläufige Mitteilung.) 295

FILED IN STACKS

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Natur und Erkenntnis

Die Welt in der Konstruktion des heutigen Physikers

Von **A. March**

Professor für theoretische Physik an der Universität Innsbruck

Mit 18 Abbildungen, VIII, 239 Seiten. 1947

In Österreich S 36.—, im Ausland sfr. 18.—

Es besteht heute in weiten Kreisen ein außerordentliches Interesse für die Ergebnisse und Ideen der modernen Physik, dem nur eine geringe Anzahl meist schon überholter Darstellungen gegenübersteht. Das hier angezeigte Buch sucht diesem Mangel abzuhelfen, indem es unter Verzicht auf alle Mathematik die für die neue Physik entscheidenden Ideen so entwickelt, daß auch der Nicht-Fachmann sich über sie ein klares Urteil zu bilden vermag und sie nicht einfach auf guten Glauben hinnehmen muß. Völlig neu ist dabei eine eingehende Darlegung der insbesondere für den Philosophen interessanten Idee einer „kleinsten Länge", die vom Autor in der Physik eingeführt wurde und von der man glauben darf, daß sie in der Zukunft eine entscheidende Rolle spielen wird.

Grundlagen der allgemeinen Mineralogie und Kristallchemie. Von Prof. Dr. *F. Machatschki,* Wien. Mit 151 Abbildungen. VII, 209 Seiten. In Österreich . S 24.— Im Ausland . . sfr. 12.—

Kristalle und Gesteine. Ein Lehrbuch der Kristallkunde und allgemeinen Mineralogie. Von Prof. Dr. *P. Eskola,* Helsinki. Mit 561 Abbildungen. VIII, 397 Seiten. 1946 In Österreich . S 81.—, geb. 87.— Im Ausland . . sfr. 48.—, geb. 50.—

Mathematik, Logik und Erfahrung. Von Prof. Dr. *V. Kraft,* Wien. VII, 129 Seiten. 1947 In Österreich . S 18.— Im Ausland . . sfr. 10.—

Die philosophischen Grundlagen der wissenschaftlichen Erkenntnis. Von Priv. Doz. Dr. *A. Fischer,* Budapest. VI, 240 Seiten. 1947 In Österreich . S 30.— Im Ausland . . sfr. 18.—

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria